CHEMICAL LIBRARY

1931 · NEUE FOLGE · BAND 131 · HEFT 10

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN

FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, A. DARAPSKY
K. ELBS, O. FISCHER, F. FOERSTER
P. PFEIFFER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

PROF. DR. B. RASSOW, LEIPZIG

LEIPZIG

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

SALOMONSTRASSE 18b

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band im In- und Auslande Rm. 15.— zuzüyl. Porto bei direkter Zusendung für das Inland Rm. —.80, für das Ausland Rm. 1.—

Ausgegeben im September 1931

Inhalt

Seite

Mitteilung aus dem Organischen Institut der Deutschen Technischen Hochschule Prag (Prof. Dr. F. Wenzel)

Ernst Eigenberger: Über ein isomeres Isoprensulfon. (2. Mitteilung) 289

Mitteilung aus dem technologischen Institut der Universität Sofia

G. Rankoff: Die Umwandlung der Erucasäure in Brassidinsäure durch salpetrige Säure 293

Mitteilungen aus der Chem. Abt. des Deutschen Hygienischen Institutes, Prag

Hanns John: Chinolinderivate, XXVII. Derivate der 2-Phenyl-3-methyl-chinolin-4-carbonsäure 301

Hanns John: Chinolinderivate, XXVIII. 2-Phenyl-3-methyl-4-amino-chinolin und 2-Phenyl-3-methyl-4-chlor-chinolin 309

Hanns John: Chinolinderivate, XXIX. 2-(p)-Tolyl-4-amino-chinolin und 2-Phenyl-4-amino-chinolin-4′-carbonsäure 314

Hanns John: Chinolinderivate, XXX. Derivate der 2-Phenyl-chinolin-3-carbonsäure 323

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck

Josef Zehenter: Über eine Diphenylenoxydmonosulfosäure und das ihr entsprechende Sulfon 331

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, die vom Verlag bekanntgegeben werden.

Manuskripte sind zu senden an den
Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig C 1, Salomonstr. 18b

Mitteilung aus dem Organischen Institut der Deutschen Technischen Hochschule Prag (Prof. Dr. F. Wenzel)

Über ein isomeres Isoprensulfon

(3. Mitteilung)

Von **Ernst Eigenberger**

(Eingegangen am 14. Juli 1931)

Die Umlagerung des durch SO_2-Addition gebildeten Isoprensulfones in die isomere Form (Sulfon B) verläuft bei Belichtung in Gegenwart von Alkali, wie in der letzten Mitteilung ausgeführt wurde.[1]) Hiernach könnte diese Umlagerung durch strukturelle Änderungen an zwei Stellen des Moleküles verursacht werden, einerseits im SO_2-Rest, anderseits an der Doppelbindung. Zwischen beiden in der zitierten Abhandlung besprochenen Möglichkeiten konnte damals nicht entschieden werden.

Als aussichtsreichste Reaktion zur Entscheidung der Konstitutionsfrage des isomeren Sulfones wurde die Reduktion zum Dihydroisoprensulfon geprüft. Durch Reduktion des Dibromisoprensulfones mit Zinkstaub ließ sich kein Hydrierungsprodukt gewinnen, meist wurde Isoprensulfon A zurückgebildet. Festes Dibromisoprensulfon bildet mit Zinkstaub in kräftig exothermer Reaktion Isopren.

Bei der katalytischen Hydrierung lagern das Sulfon A glatt, das Sulfon B in träger Reaktion 2 Atome Wasserstoff an unter Bildung bei gewöhnlicher Temperatur flüssiger Produkte, deren Identität sich nach Reinigung durch die Übereinstimmung

[1]) Dies. Journ. [2] **129**, 312 (1931).

stimmung der Schmelzpunkte und des Mischschmelzpunktes nachweisen ließ. Hieraus ist zu schließen, daß die Isomerie der Isoprensulfone A und B nicht auf einer Umlagerung des SO_2-Restes in eine Sulfinlactonform beruhen kann, weil in diesem Falle die katalytische Hydrierung der beiden Formen A und B einerseits zu Dihydroisoprensulfon, anderseits zu Dihydroisoprensulfinlacton, also zu verschiedenen Produkten führen müßte. Die Identität der Hydrierungsprodukte darf vielmehr als Beweis für die cis-trans-Isomerie der beiden Formen angesehen werden. In Übereinstimmung mit der aus Fällen geometrischer Isomerie gewonnenen Erfahrung muß dem mit A bezeichneten Isoprensulfon die cis-Form und dem höher schmelzenden Isomeren B die trans-Form zugeschrieben werden.[1])

Mit der Gewinnung des Dihydroisoprensulfones trat die Frage näher, ob die in der 2. Mitteilung eingehend behandelte Spaltung des Isoprensulfones mittels metallischen Kaliums auch beim entsprechenden gesättigten Sulfon stattfände. Diesbezügliche Versuche ergaben, daß unter diesen Bedingungen keine Aufspaltung des Dihydroisoprensulfones zur Sulfinsäure konstatierbar ist. Hieraus folgt, daß bei gesättigten ringförmigen Sulfonen keine Aussicht auf Sulfonspaltung durch metallisches Kalium besteht.

Reduktion des Dibromisoprensulfones

Wird 1 Teil Dibromisoprensulfon mit 4 Teilen Zinkstaub vermischt, so tritt unter Selbsterwärmung Reaktion ein, die sich bis zu lebhafter Gasentwicklung und Aufblähen des Gemisches steigert. Es werden hierbei Isopren, SO_2 und terpen-

---

[1]) So spricht die geringere Hydrierungsgeschwindigkeit des Isomeren B für die Auffassung als trans-Isoprensulfon. Vgl. z. B. I. E. Muskat u. M. Herrmann, Journ. Am. Chem. Soc. **53**, 252 (1931); Paal, Schiederitz, Rauscher, Ber. **64**, 1521 (1931).

Durch die Reduktion des Ringgebildes entsteht ein asymmetrisches Kohlenstoffatom. Es ist wahrscheinlich, daß hierbei die beiden Antipoden in gleichen Mengen entstehen, wir es also hier mit einer razemischen Substanz zu tun haben, für deren Zerlegung vorläufig keine Möglichkeiten bestehen.

ähnliche Produkte gebildet. Ein Teil des Schwefeldioxydes wird zu Sulfid reduziert.

1 g Dibromisoprensulfon lieferte mit Zinkstaub und Alkohol, durch $^1/_2$ stündiges Kochen entbromt, 0,36 g cis-Isoprensulfon (mehr als 90% der Theorie).

Katalytische Hydrierung der Isoprensulfone

cis-Isoprensulfon

Die Hydrierung erfolgte nach Skita mit kolloidem Palladium als Katalysator in einer Schüttelente. Das unter geringem Überdruck aus einer Gasbürette zugeführte Wasserstoffvolumen wurde gemessen. Etwa 2 g des Sulfones wurden in 40 ccm Wasser gelöst und zu einer erschöpfend reduzierten kolloiden Palladiumlösung aus 0,1 g $PdCl_2$ und 0,1 g Gummi arabicum in 20 ccm Wasser zugefügt. Bei lebhaftem Schütteln wurde rasch Wasserstoff verbraucht, die Absorption verlief auch bei geringem Unterdruck weiter. Der nach etwa $^1/_2$ Stunde erreichte Endpunkt der Wasserstoffaddition war scharf ausgeprägt. Das Reaktionsprodukt wurde mit einigen Tropfen Sodalösung neutralisiert, am Wasserbad eingedampft und der Rückstand mit Äther extrahiert. Aus dem Ätherextrakt ging das Hydrierungsprodukt als gelbliches geruchloses Öl hervor. Es ist löslich in Wasser, insbesondere aber in den gebräuchlichen, mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Ligroin (Sdp. 50°). Die Substanz erstarrt in Kohlensäureschnee krystallinisch. Beim Destillieren bei 12 mm und 125—130° trat teilweise Zersetzung ein. Zur Reinigung wurde bei tiefer Temperatur aus ätherischer Lösung umkrystallisiert. Hierfür wurde das Produkt, nach Behandeln mit Tierkohle in der 6 fachen Äthermenge gelöst, bei −60 bis −70° durch Kühlung mit Äther–Kohlensäureschnee zur Krystallisation gebracht, unter Druck filtriert und mit Äther gewaschen.[1]) Das Krystallisat wurde im Vakuum zur Entfernung von Äther und Wasser getrocknet. Schmp. +0,2°.

2,000 g $C_5H_8O_2S$: 329,6 ccm H_2 (760 mm, 0°)
1 Mol: 2,0 Atome H.

[1]) Der hierfür benutzte Apparat wird demnächst in der „Mikrochemie" beschrieben.

trans-Isoprensulfon

Unter den gleichen Arbeitsbedingungen wie sie oben für die cis-Form beschrieben wurden, verlief die Hydrierung viel langsamer und dauerte mehrere Stunden, obwohl schließlich ein Überdruck von 300—400 mm angewandt wurde. Die Aufarbeitung und Reinigung des Reaktionsproduktes durch Umkrystallisieren erfolgte wie oben beschrieben. Schmp. +0,5°. Mischschmelzpunkt der beiden umkrystallisierten Hydrierungsprodukte: 0,0°.

2,000 g $C_5H_8O_2S$:	333,3 ccm H_2 (760 mm, 0°)
1 Mol:	2,0 Atome H.

Mitteilung aus dem Technologischen Institut der Universität Sofia

Die Umwandlung der Erucasäure in Brassidinsäure durch salpetrige Säure

Von G. Rankoff

(Eingegangen am 4. Juli 1931)

Es gibt eine beträchtliche Zahl von Modifikationen der Methode der Umwandlung von Erucasäure in Brassidinsäure. Als erster stellte J. Websky[1]) die Brassidinsäure dadurch her, daß er Erucasäure über Salpetersäure schichtete, in der sich Quecksilber auflöste. Otto Hausknecht[2]) erwärmte Erucasäure so lange mit verdünnter Salpetersäure auf 60—70°, bis Gasentwicklung eintrat, und kühlte das Gefäß dann sofort mit kaltem Wasser. Fitz[3]) schmolz Erucasäure und leitete einige Sekunden lang salpetrige Säure ein. C. L. Reimer und W. Will[4]) suchten die bei dem Verfahren von Hausknecht[5]) immer schneller verlaufende Oxydation dadurch zu vermeiden, daß sie Erucasäure mit verdünnter Salpetersäure nur bis zum Schmelzen erhitzten und dann etwas Natriumnitrit eintrugen. F. Stohmann und H. Langbein[6]) änderten die Methode von Reimer und Will in der Weise ab, daß sie Erucasäure mit verdünnter Salpetersäure gelinde erwärmten und unter gutem Schütteln Kaliumnitrit in kleinen Portionen eintrugen. D. Holde und F. Zadeck[7]) gaben folgende genauere Vorschrift: 2 g Erucasäure „Kahlbaum" werden in 50 ccm 30prozent. Salpetersäure bei 56° C geschmolzen, dann wird vorsichtig innerhalb

[1]) Chem. Zentralbl. **1853**, 810.
[2]) Ann. Chem. **143**, 55 (1867).
[3]) Ber. **4**, 444 (1871).
[4]) Ber. **19**, 3321 (1886).
[5]) A. a. O.
[6]) Dies. Journ. [2] **42**, 368 (1890).
[7]) Ber. **56**, 2053 (1923).

10 Minuten unter gutem Schütteln Natriumnitrit körnchenweise zugegeben, bis die ölige Schicht vollkommen erstarrt ist.

Nach allen diesen Methoden kann man Erucasäure in Brassidinsäure umwandeln; ganz sicher ist aber der Erfolg nicht. Dementsprechend finden wir auch Angaben in der Literatur, die die Durchführbarkeit jener Verfahrensarten in Zweifel ziehen. So bestritt R. Otto[1]) die Einwirkung von salpetriger Säure auf Erucasäure überhaupt. M. C. und Alexander Saytzeff[2]), ebenso N. Saytzeff gewannen nach der Methode von Reimer und Will[3]) eine Brassidinsäure vom Schmp. 66 bis 68°, während alle anderen Forscher ihren Schmelzpunkt mit 59—60° (korr. 61,5°) angeben. Neuerdings stellten K. Täufel und E. Spiegelberg[4]) fest, daß die Ausbeute an Brassidinsäure nach der Methode von D. Holde und K. Rietz[5]) sehr unbefriedigend sei. Zu dem gleichen Ergebnis kamen sie auch bei der Reaktion mit Salpetersäure (D. 1,40) und nat. Quecksilber; sie empfehlen daher die von G. Tomow[6]) angegebene Methode. Die betreffende Vorschrift lautet: In eine Lösung von 30 g Erucasäure in 75 g trocknem Aceton werden etwa 10 Minuten lang nitrose Gase (N_2O_3) — bereitet aus Salpetersäure und Arsentrioxyd — eingeleitet; durch Eiskühlung wird die Temperatur unter 20° gehalten. Aus der lichtgrünen Lösung krystallisiert nach kurzem Stehen die Brassidinsäure vollständig aus. W. Kimura[7]) hat anscheinend die gleiche Erfahrung wie Täufel und Spiegelberg[8]) mit der Methode von Holde und Zadeck[9]) gemacht; er gibt folgende Vorschrift:

---

[1]) Ann. Chem. **127**, 184 (1867).

[2]) Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **24**, 484 (1892); dies. Journ. [2] **50**, 80 (1894).

[3]) A. a. O.

[4]) Chem. Umschau auf dem Gebiete der Fette, Öle, Wachse und Harze **37**, 282 (1930).

[5]) Ber. **57**, 101 (1924); vgl. auch D. Holde u. F. Zadeck, Ber. **56**, 2053 (1923).

[6]) Die Elaidinreaktion in ihrer Anwendung bei der Isolierung gemischtsäuriger Glyzeride im Olivenöl. Diss., München, Techn. Hochschule, 1914.

[7]) Chem. Umschau auf dem Gebiete der Fette, Öle, Wachse und Harze **37**, 74 (1930).

[8]) A. a. O.

[9]) A. a. O.

60 g Erucasäure (Schmp. 33,5—34°) werden in 120 g Eisessig gelöst; dann werden 25—30 g Natriumnitrit in kleinen Portionen zugesetzt und die Umlagerung durch 3—3½ stündiges Erwärmen auf 55—60° bewirkt. Es wird mit Äther ausgezogen und dieser nach dem Waschen mit Wasser vertrieben. Die Brassidinsäure reinigt man über das Bleisalz und krystallisiert sie häufig aus Alkohol um.

Vergleicht man diese Methoden und besonders die von Holde und Zadeck mit dem neuerdings von Täufel und Spiegelberg sowie von Kimura angegebenen, so ist es klar, daß die erstere sich durch Billigkeit, Einfachheit, schnelle Ausführbarkeit und gute Ausbeute (92,5%) vor den letzteren auszeichnet, die nur 80 und 47% Ausbeute liefern.

In Anbetracht der Kritik, die die Methode von Holde und Zadek durch M. C. und Alex. Saytzeff, sowie durch Spiegelberg erfahren hat, schien es uns angebracht, sie einer Nachprüfung zu unterwerfen.

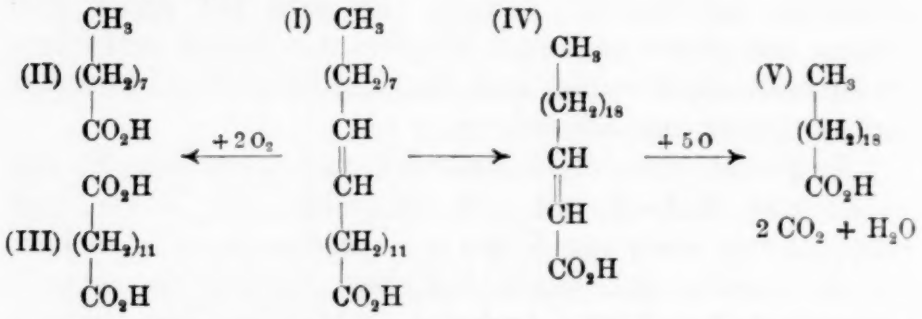
In der Vorschrift von Holde und Zadeck[1]) vermißt man eine genaue Angabe der Menge des Natriumnitrits.

Wir haben gefunden, daß man unter sonst gleichbleibenden Bedingungen nicht mehr als 2 g Nitrit auf 10 g Erucasäure anwenden darf, wenn anders man reine Brassidinsäure mit 80—90% Ausbeute bekommen will. Vermehrt man die Menge des Nitrits, so gehen neben der Elaidinierung andere Reaktionen vonstatten, deren Produkte ein Festwerden der öligen Schicht verhindern. Aus der halbflüssigen, zähen, undurchsichtigen Masse haben wir neben Brassidinsäure isoliert: Pelargonsäure, Brassylsäure, Arachinsäure (n-Eicorsansäure) und ein in Petroläther unlösliches stickstoffhaltiges Öl, das mit Wasserdampf unter Bildung von Pelargonsäure zerfällt und bei dem Versuch, es im Vakuum zu destillieren, sich bei etwa 150° in einen dicklichen schwarzen Teer verwandelt.

Die Entstehung von Arachinsäure aus Eruca- oder Brassidinsäure hat insofern etwas Überraschendes, als die letztgenannten Säuren die Doppelbindung zwischen dem 13. und 14. Kohlenstoffatom der Kette haben, und man von vornherein annehmen muß, daß der Angriff an dieser Stelle einsetzt. Der

[1]) A. a. O. S. 2053.

Hauptsache nach ist das auch der Fall, indem bei der Oxydation der Erucasäure (I) Pelargonsäure (II) und Brassylsäure (III) entstehen:



Nebenher verläuft aber auch bei der Einwirkung von salpetriger Säure eine Isomerisierung der Δ13—14-Säuren (I) zur Δ2—3-Säure mit 22 C-Atomen (IV) und diese liefert die Arachinsäure (V).

Eine solche Verschiebung der Doppelbindung haben bereits die Autoren angenommen, die die Bildung von Palmitinsäure aus Öl- oder Elaidinsäure und von Arachinsäure aus Eruca- oder Brassidinsäure beim Schmelzen mit Kali beobachtet haben.[1])

Ferner hat bereits v. Großmann[2]) bekannt gegeben, daß bei der Oxydation von Behenolsäure u. a. Arachinsäure erhalten hat und das gleiche beobachteten M. Fileti und G. Ponzio[3]) für die Erucasäure.

Beschreibung der Versuche

Zu den Versuchen wurde Erucasäure „Kahlbaum“ vom Schmp. 33,5° und Natriumnitrit „zur Analyse“ verwendet.

Die Elaidinierung wurde durchweg folgendermaßen ausgeführt.

In einem 350 ccm-Becherglas wurden 250 ccm 30prozent. Salpetersäure auf 56° erwärmt; 10 g Erucasäure wurden hinzugegeben und durch Umschütteln zum Schmelzen gebracht;

---

[1]) Vgl. Varrentrapp, Ann. Chem. **35**, 196 (1840); Edmed, Soc. **73**, 627 (1897); Fitz, Ber. **4**, 442 (1871); Goldschmidt, Chem. Zentralbl. **1877**, 623 u. a. m.

[2]) Ber. **26**, 639 (1893).

[3]) Dies. Journ. [2] **48**, 330 (1893).

dann wurde unter Aufrechterhaltung der Temperatur zwischen 54 und 58° und unter ständigem Schütteln und Rühren mit dem Thermometer innerhalb 10—12 Minuten das vorher zerriebene und abgewogene Natriumnitrit körnchenweise eingetragen.

Nachdem 1,5 g Nitrit zugegeben sind, erstarrt die ölige Schicht fast vollkommen. Die reinweiße rohe Brassidinsäure wird zweimal mit heißem Wasser umgeschmolzen und aus 150 ccm 96 prozent. Alkohol umkrystallisiert. Man erhält 7,5 g (75% d. Th.) schneeweiße Säure vom konstanten Schmelzpunkt 61,5° (korr.), $N_D\,100^0 = 1{,}4347$. Das Dibromid schmilzt bei 54°.

Verwendet man 2 g Natriumnitrit, so erstarrt das Öl vollkommen zu einer schneeweißen Krystallmasse. Aus dieser erhält man bei der beschriebenen Reinigung 9,1 g (91% d. Th.) Brassidinsäure von den gleichen Eigenschaften.

Setzt man aber 3 g Natriumnitrit hinzu, so setzt sich zwar nach dem Einrühren der ersten Portion Nitrit eine Krystallmasse an den Wänden des Glases an; bei der weiteren Zugabe des Salzes erstarrt das Öl aber nicht vollkommen, sondern man erhält eine halbfeste Masse.

Bei der Aufarbeitung in der beschriebenen Weise erhielten wir nach dem ersten Umkrystallisieren aus Alkohol zwar 3,1 g Krystalle vom Schmp. 59—60°. Der Schmelzpunkt änderte sich aber bei jeder neuen Krystallisation und stieg bis auf 65–66°. Die Krystalle waren also nicht einheitlich und unser Ergebnis erklärt den Befund von M. C. und Alex. Saytzeff, die der Brassidinsäure den unrichtigen Schmp. 66—68° gaben.

Bei Versuchen mit 4, 6, 10 und 15 g Nitrit erstarrt das Öl überhaupt nicht, sondern man bekommt eine gelbe, halbfeste, häufig zähe Masse, aus der beim Umkrystallisieren Produkte mit wechselndem Schmelzpunkt isoliert werden können. Der Prozeß der Isomerisierung wird also von anderen Reaktionen, insbesondere Oxydationsvorgängen, überwuchert.

Bei der Oxydation von Erucasäure mit Salpetersäure (D. 1,48) erhalten M. Fileti und G. Ponzio[1]) ein Gemisch von Pelargonsäure, Brassylsäure, Arachinsäure und Dinitrononan.

[1]) A. a. O.

Joh. Jeger[1]) bekam bei der Spaltung der Additionsprodukte von Stickstofftetroxyd an Erucasäure Pelargonsäure und Brassylsäure.

Bisher war man der Ansicht, daß die salpetrige Säure nur isomerisierend auf Erucasäure wirkte. Wir haben aber festgestellt, daß das nur bei der Benutzung kleinerer Mengen salpetriger Säure zutrifft, während bei Vermehrung ihrer Quantität eine halbfeste Masse entsteht, die Oxydationsprodukte enthält.

Um diese genau zu charakterisieren, haben wir folgende Versuche durchgeführt. Unter den gleichen Bedingungen, wie sie oben beschrieben sind, setzten wir in 10 Minuten 16 g Natriumnitrit zu. Die wäßrige Flüssigkeit färbte sich zu Anfang gelb und an den Wänden des Glases setzten sich wenige Krystalle an.

Bei der weiteren Zugabe von Nitrit erstarrte das Öl nicht, sondern begann zu schäumen, es entwickelte sich Stickstofftetroxyd und die wäßrige Flüssigkeit wurde gelbgrün. Nachdem das ganze Nitrit eingetragen war, wurde die Reaktionsmasse in etwa 500 ccm eiskaltes Wasser gegossen, wobei das Öl zu einer farblosen gelben Masse gestand. Dieses Produkt wurde mit Wasser bis zum Kochen erhitzt. Unter Entwicklung eines farblosen Gases schäumte es auf und schmolz zu einer nicht ganz klaren Flüssigkeit, die auf Eis wiederum halb fest wurde. Die Produkte von drei derartigen Versuchen wurden vereinigt und aufgearbeitet.

Die zu Beginn der drei Versuche an den Glaswänden angesetzten Krystalle (insgesamt 1,1 g) wurden getrennt verarbeitet und ergaben nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Alkohol 0,8 g Brassidinsäure mit den oben beschriebenen Eigenschaften.

Das halbfeste Hauptprodukt wurde in 100 ccm 96 prozent. warmem Alkohol gelöst und zur Krystallisation erkalten gelassen. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol zeigte die Substanz den konstanten Schmp. 75°.

0,1332 g Subst.: 0,3758 g CO_2, 0,1506 g H_2O.

$C_{20}H_{40}O_2$ (312,32)	Ber. C 76,84	H 12,91
	Gef. „ 76,94	„ 12,65

[1]) Dies. Journ. [2] 86, 539 (1912).

0,5326 g Subst. verbrauchten zur Neutralisation 17,04 ccm n/10-KOH.

Ber. N.-Z.	179,58	M. 312,12
Gef. „	179,51	„ 312,55

Die Analysen und die sonstigen Eigenschaften beweisen, daß die Substanz Arachinsäure ist; Ausbeute 1,2 g aus 30 g Erucasäure.

Das ursprüngliche alkoholische Filtrat wurde mit Eis-Kochsalzmischung tief gekühlt, die dabei ausgeschiedenen Krystalle (A) auf einem Filter gesammelt und beiseite gestellt. Aus dem Filtrat wurde der Alkohol durch Erwärmen im Wasserbade verjagt; dabei blieb ein gelbes, zähes Öl zurück. Nach Übergießen mit 100 ccm Petroläther (Sdp. 30—50°) und Erwärmen am Rückflußkühler löste sich das Öl vollständig. Die leicht opalisierende Flüssigkeit trübte sich beim Herausnehmen aus dem Wasserbad und schied ein gelbes Öl ab.

Die noch warme, trübe Petrolätherlösung wurde abgegossen und das im Kolben zurückbleibende Öl noch dreimal mit je 100 ccm Petroläther ausgekocht. Das unlöslich bleibende Öl (B) wurde wiederum beiseite gestellt.

Der Petrolätherextrakt wurde auf etwa 150 ccm eingeengt und zur Krystallisation bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden mit der Krystallmasse (A) vereinigt, während die Aufarbeitung des Filtrats (C) später beschrieben werden wird.

Die vereinigten Krystalle wurden viermal mit je 150 ccm Petroläther eine halbe Stunde im Rückflußkühler gekocht; dabei bleibt immer ein Teil der Krystallmasse (D) ungelöst. Die Petrolätherlösungen wurden wiederum auf etwa 150 ccm eingeengt und die sich ausscheidenden Krystalle bei gewöhnlicher Temperatur umkrystallisiert. Dabei stieg der ursprünglich beobachtete Schmp. 81—82° andauernd bis auf 90—91°.

Auch die eingeengten Petroläthermutterlaugen hinterlassen Krystalle, die beim Umlösen aus Alkohol wechselnden Schmelzpunkt zeigten. Die Substanz war demnach nicht einheitlich; ihre schlechte Löslichkeit in Petroläther und ihr Schmelzpunkt lassen vermuten, daß es sich um Behenoxylsäure handelt.[1])

[1]) Für Behenoxylsäure hat O. Hausknecht [Ann. Chem. **143**, 46 (1867)] den Schmp. 90—91°; O. v. Großmann [Ber. **26**, 644 (1893)] 93,5° und A. Spieckermann [Ber. **29**, 812 (1896)] 95° gefunden.

Die in warmem Petroläther unlöslichen Krystalle (D) zeigten nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Wasser und verdünntem Alkohol den konstanten Schmp. 112,6°.

0,1532 g Subst.: 0,3592 g CO_2, 0,1358 g H_2O.

$C_{13}H_{24}O_4$ (244,196)	Ber. C 63,88	H 9,90
	Gef. „ 63,94	„ 9,92

Demnach liegt Brassylsäure vor.

Von dem petrolätherischen Filtrat (C) wurde das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand mit Kalilauge verseift und das gebildete Salz mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt, wobei sich ein dickes Öl abscheidet. Dieses wurde in Äther aufgenommen und nach dem Verjagen des Äthers mit Wasserdampf destilliert. In der Vorlage kondensierte sich ein schwach riechendes Öl, das in Äther aufgenommen wurde. Die mit Natriumsulfat getrocknete Lösung hinterließ ein Öl, das bei 0° krystallisierte und bei Zimmertemperatur wieder flüssig wurde.

Zur Reinigung wurde es in Ammoniak gelöst und mit Chlorcalcium versetzt. Der Niederschlag wurde zweimal aus Methylalkohol umkrystallisiert. Die aus dem Calciumsalz wieder ausgeschiedene Säure erstarrt in einer Eiskochsalzmischung zu einer farblosen Krystallmasse vom Schmp. 12°.

Das Vorliegen von Pelargonsäure bestätigt die Analyse:

0,1474 g Subst.: 0,3685 g CO_2, 0,1516 g H_2O.

$C_9H_{18}O_2$ (158,144)	Ber. C 68,29	H 11,47
	Gef. „ 68,18	„ 11,50

Das in Petroläther unlösliche Öl (B) ist stickstoffhaltig. Bei der Destillation mit Wasserdampf gehen langsam aber andauernd Öltropfen über, aus denen wir Pelargonsäure gewinnen konnten. Der Rückstand bildet bei Zimmertemperatur ein mit einigen Kryställchen durchsetztes Öl, das ebenso wie das Hauptreaktionsprodukt mit Alkohol und Äther aufgearbeitet wurde.

Das als in Petroläther unlöslich zurückgewonnene Öl war immer noch stickstoffhaltig; beim Versuch, es im Vakuum zu destillieren, trat bei etwa 150° Zersetzung unter Bildung eines schwarzen Teeres ein, von dessen weiterer Untersuchung wir abgesehen haben.

Mitteilungen aus der Chem. Abt. des Deutschen Hygienischen Institutes, Prag

Chinolinderivate, XXVII

Derivate der 2-Phenyl-3-methyl-chinolin-4-carbonsäure

Von **Hanns John**

(Eingegangen am 20. Juli 1931)

Versuche, den Methyl- und Äthylester der 2-Phenyl-3-methyl-chinolin-4-carbonsäure durch Erwärmen derselben mit den entsprechenden Alkoholen bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure zu erhalten, waren bisher ergebnislos. — Behandlung des Säurechlorides mit Methylalkohol ergab in fast quantitativer Ausbeute den Methylester, Alkohol in gleicher Menge den schwer verseifbaren Äthylester. — Einwirkung von 100 proz. Hydrazin-Hydrat auf diesen Ester führte trotz zahlreicher Variationen der Bedingungen vorläufig nicht zum Hydrazid, während diese Verbindung durch Verreiben des Säurechlorides mit Hydrazin-Hydrat bei Zimmertemperatur unter den nachstehend wiedergegebenen Verhältnissen zu 80% d. Th. entsteht. — Zufolge der sehr geringen Beständigkeit des Säureazides mußte von der Darstellung des 2-Phenyl-3-methyl-4-chinolyl-urethans zunächst abgesehen werden.

Beschreibung der Versuche

(Mitbearbeitet von **Hermann Ottawa**)

2-Phenyl-3-methyl-chinolin-4-carbonsäure-chlorid, $C_6H_5.C_9H_4N.CH_3.CO.Cl$

15 g nach H. John[1]) dargestellte 2-Phenyl-3-methyl-chinolin-4-carbonsäure (Schmp. 299°) werden mit 100 ccm Thionyl-chlorid 3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt.

[1]) Dies. Journ. [2] **131**, 266 (1931).

Dann wird die Flüssigkeit abdestilliert, der Kolben so lange evakuiert, bis der Geruch nach Thionylchlorid fast verschwunden ist, der Krystallkuchen mit etwa 200 ccm trockenem, alkoholfreiem Äther gewaschen und im Vakuum über festem Kali aufbewahrt. Menge: 16,3 g Chlorhydrat.

0,4002 g Subst.: 25,3 ccm n/10-$AgNO_3$.[1])

$C_{17}H_{13}ONCl_2$ Ber. 24,9 ccm.

2-Phenyl-3-methyl-chinolin-4-carbonsäure-methylester,

$C_6H_5.C_9H_4N.CH_3.COO.CH_3$

2 g Säure-chlorid werden mit 30 ccm absol. Methylalkohol 3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, hierauf etwa 20 ccm Alkohol abdestilliert und der Inhalt des Kolbens in 50 ccm 2 n/1-Soda gegossen. Es scheidet sich ein Öl ab, das zu einer grauweißen, krystallinischen Masse erstarrt, die chlorfrei und neutral gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet wird. Menge: 2 g. Schmp. 70—71°. Aus 50 ccm Äther 1,9 g weißer, prismatischer Krystalle, die bei 76° schmelzen.

0,2102 g Subst.: 9,2 ccm N (18°, 737 mm).

$C_{18}H_{15}O_2N$ Ber. N 5,05 Gef. N 5,12

Der Methylester löst sich bei Zimmertemperatur in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

2-Phenyl-3-methyl-chinolin-4-carbonsäure-äthylester,

$C_6H_5.C_9H_4N.CH_3.COO.C_2H_5$

60 g Säure-chlorid und 400 ccm absol. Alkohol werden 3 Stunden wie vorstehend erhitzt und der Versuch analog aufgearbeitet. Ergebnis: 56,6 g Substanz vom Schmp. 46—48°. Aus 250 ccm Äther 54,9 g prismatischer Krystalle, die bei 50° schmelzen. Nachfolgende Umkrystallisation aus 800 ccm 70 prozent. Alkohol unter Zuhilfenahme von ein wenig Tierkohle ergibt 52,7 g feiner, farbloser Nadeln. Schmp. 51°.

---

[1]) H. Meyer, Monatsh. 22, 109, 415 (1901).

0,2134 g Subst.: 9,1 ccm N (20°, 740 mm).

$C_{19}H_{17}O_2N$ Ber. N 4,81 Gef. N 4,70

Der Äthylester löst sich bei Zimmertemperatur in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

2-Phenyl-3-methyl-chinolin-4-carbonsäure-β-chlor-äthylester,

$C_6H_5.C_9H_4N.CH_3.COO.CH_2.CH_2.Cl$

3 g Säure-chlorid und 3 g β-Chlor-äthylalkohol werden 8 Stunden im Toluolbade erhitzt. Dann wird die braune, dicke Flüssigkeit in etwa 20 ccm Wasser gegossen, die entstandene Lösung unter Kühlung mit 2n/1-Soda schwach alkalisch gemacht, die Fällung chlorfrei und neutral gewaschen und auf Ton im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Menge: 1,8 g. Schmp. 73°. — Aus dem alkalischen Filtrat und dem Waschwasser werden durch Ansäuern mit Essigsäure 1,1 g 2-Phenyl-3-methyl-chinolin-4-carbonsäure gewonnen. — Umkrystallisation des Esters aus 20 ccm 70-prozent. Methylalkohol erhöht den Schmelzpunkt auf 79°. Nachfolgende Umkrystallisation aus 80 ccm Äther liefert 1,5 g weißer Prismen, die bei 81° schmelzen.

0,2810 g Subst.: 10,8 ccm N (21°, 740 mm).

$C_{19}H_{16}O_2NCl$ Ber. N 4,31 Gef. N 4,68

0,2578 g Subst.: 0,1070 g AgCl.

$C_{19}H_{16}O_2NCl$ Ber. Cl 10,76 Gef. Cl 10,72

Der β-Chlor-äthylester löst sich leicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

2-Phenyl-3-methyl-chinolin-4-carbonsäure-n-propylester,

$C_6H_5.C_9H_4N.CH_3.COO.CH_2.CH_2.CH_3$

2 g Säure-chlorid werden mit 30 ccm absol. n-Propylalkohol 3 Stunden wie früher erwärmt, dann etwa 20 ccm Alkohol abdestilliert, der Inhalt des Kolbens in 50 ccm 2n/1-Soda gegossen, das dunkelgelbe Öl in 50 ccm Äther gelöst und der Äther nach Trocknen mit Natriumsulfat abdestilliert. Das zurückbleibende hellgelbe Öl, das auch nach langem Stehen

im Eisschrank nicht erstarrt, wird in wenig Alkohol gelöst und diese Lösung so lange mit alkoholischer Pikrinsäurelösung versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Die Menge des so erlangten Pikrats beträgt 1,3 g. Schmp. 159°. Umkrystallisation aus 50 ccm absol. Alkohol ergibt 1,15 g monokliner, bei 162° schmelzender Krystalle. Nachfolgende Umkrystallisation aus 40 ccm Methylalkohol erhöht den Schmelzpunkt auf 163°.

0,1980 g Subst.: 17,9 ccm N (18°, 741 mm).

$C_{26}H_{22}O_9N_4$ Ber. N 10,29 Gef. N 10,13

Das Pikrat des n-Propylesters ist bei Zimmertemperatur in Alkohol schwer löslich.

2-Phenyl-3-methyl-chinolin-4-carbonsäure-β-diäthylamino-äthylester,

$C_6H_5.C_9H_4N.CH_3.COO.CH_2.CH_2.N:(C_2H_5)_2$

1 g 2-Phenyl-3-methyl-chinolin-4-carbonsäure-β-chlor-äthylester (Schmp. 81°) und 0,55 g wasserfreies Diäthylamin werden in einem Einschlußrohr 10 Stunden im siedenden Wasserbade erhitzt und das Produkt in der vorstehend beschriebenen Weise als Pikrat isoliert. Ergebnis: 1,2 g kleiner, prismatischer Krystalle vom Schmp. 183—184°. Nachfolgende zweimalige Umkrystallisation aus je 30 ccm Alkohol liefert 1 g scharf bei 185° schmelzende Substanz.

0,1235 g Subst.: 13,9 ccm N (19°, 740 mm).

$C_{29}H_{29}O_9N_5$ Ber. N 11,84 Gef. N 11,71

Die Löslichkeit dieses Pikrates ist der des eben erwähnten gleich.

2-Phenyl-3-methyl-chinolin-4-carbonsäure-diäthylamid,

$C_6H_5.C_9H_4N.CH_3.CO.N:(C_2H_5)_2$

5 g Säure-chlorid werden in 40 ccm trockenem Benzol aufgeschlämmt, 1,4 g wasserfreies Diäthylamin zugesetzt und diese Mischung 6 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dieser Zeit wird die Flüssigkeit abdestilliert, der Rückstand bei 100° getrocknet, mit 50 ccm 2n/1-Soda verrieben und chlorfrei und neutral gewaschen. — Aus dem Filtrat werden durch

Ansäuern mit Essigsäure 1,9 g bei 299° schmelzender 2-Phenyl-3-methyl-chinolin-4-carbonsäure erhalten. — Das Produkt wird im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Menge: 3,2 g. Schmp. 96°. Aus 80 ccm Xylol 3 g stark glänzender, weißer, prismatischer Krystalle, die bei 124° schmelzen. Diese Substanz wird in n/10-Salzsäure gelöst, die Lösung filtriert, das Filtrat mit Ammoniak alkalisch gemacht und der Niederschlag wie früher gewaschen und getrocknet. Umkrystallisation des so erlangten bei 127° schmelzenden Produktes aus 60 ccm Chlorbenzol läßt keine Erhöhung des Schmelzpunktes beobachten.

0,2220 g Subst.: 17,3 ccm N (19°, 741 mm).

$C_{21}H_{22}ON_2$ Ber. N 8,81 Gef. N 8,90

Das Diäthylamid löst sich fast nicht in Wasser, Äther und Petroläther, leicht in Methyl- und Äthylalkohol, schwerer in n- und i-Propyl-, Amylalkohol, Benzol, Toluol, Xylol und Chlorbenzol.

Chlorhydrat und Sulfat sind sehr leicht löslich. Das Nitrat bildet prismatische, leicht lösliche Platten.

Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung dieser Base in der Hitze leicht lösliche undeutlich ausgebildete Krystalle, Kaliumchromat prismatische, schräg abgestumpfte, meist in Drusen vereinigte Nadeln, Kaliumferrocyanid einen leicht löslichen Niederschlag. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung eine amorph erscheinende, braune Fällung. Das Pikrat ist in Alkohol sehr leicht löslich.

2-Phenyl-3-methyl-chinolin-4-carbonsäure-hydrazid,

$C_6H_5.C_9H_4N.CH_3.CO.NH.NH_2$

15 g Säure-chlorid werden mit trockenem, alkoholfreiem Äther überschichtet und tropfenweise unter beständigem Verreiben 3 g 100prozent. Hydrazin-Hydrat hinzugefügt. Es entsteht eine zähe Masse, die sich — möglichst verteilt und mit Äther bedeckt — nach etwa 6 Stunden in ein grauweißes, festes Produkt verwandelt, das nach Zusatz von 0,3 g 100proz. Hydrazin-Hydrat weitere 3 Stunden unter Äther stehen gelassen wird. Dann wird der Äther durch Abgießen entfernt, die Substanz mit etwa 200 ccm n/10-Soda verrieben, alkali- und chlorfrei gewaschen und erst bei Zimmertemperatur, hierauf

im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Menge: 14,3 g. Schmp. 136°. — Aus dem gelben alkalischen Filtrat, dem das Waschwasser zugefügt ist, werden nach Einengen der Flüssigkeiten durch Ansäuern mit Essigsäure 1,1 g 2-Phenyl-3-methylchinolin-4-carbonsäure erhalten. — Die 14,3 g werden in n/10-Salzsäure gelöst, die lauwarme Lösung nach Zusatz von ein wenig Tierkohle filtriert und das Filtrat unter Kühlung mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht. Nach 12stündigem Stehen im Eisschrank wird der rein weiße Niederschlag chlorfrei und neutral gewaschen und getrocknet. Menge: 13,7 g. Schmp. 139°. Umkrystallisation aus 300 ccm 70proz. Alkohol erhöht den Schmelzpunkt auf 141°.

0,2037 g Subst.: 27,8 ccm N (20°, 744 mm).

$C_{17}H_{15}ON_3$ Ber. N 15,16 Gef. N 15,22

Das Säure-hydrazid löst sich in Methyl-, Äthyl-, n- und i-Propyl-, Amylalkohol, Chloroform, schwerer in Benzol, Toluol, Xylol und Chlorbenzol.

Das Chlorhydrat bildet sehr feine, lange, meist in kugeligen Aggregaten vereinigte Nadeln, das Sulfat ist sehr leicht löslich, das Nitrat krystallisiert in kleinen, in der Hitze leicht löslichen Rhomboedern.

Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung dieser Base einen in der Hitze leicht löslichen, undeutlich krystallisierten Niederschlag, Kaliumchromat kleine, amorph erscheinende Flocken, Kaliumferrocyanid eine in der Hitze leicht lösliche Fällung. — Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung der Substanz eine braune Abscheidung. Das Pikrat kommt aus Alkohol in kleinen Prismen, die bei 215° schmelzen.

Iso-propyliden-(2-phenyl-3-methyl-chinolin-4-carbonsäure)-hydrazid,

$C_6H_5.C_9H_4N.CH_3.CO.NH.N:C:(CH_3)_2$

3 g Säure-hydrazid (Schmp. 141°) werden mit 30 ccm wasserfreiem Aceton 5 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, dann wird abgekühlt, die weißen Krystalle abfiltriert und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Menge: 2,9 g. Schmelzpunkt 144°. Umkrystallisation aus 50 ccm 70prozent. Methylalkohol erhöht denselben auf 150°. Nachfolgende Umkrystallisation aus 40 ccm Benzol ergibt 2,3 g kleiner, nadelförmiger Krystalle, die bei 151° schmelzen.

0,1902 g Subst.: 23,1 ccm N (20°, 741 mm).

$C_{20}H_{19}ON_3$ Ber. N 13,24 Gef. N 13,15

Das Iso-propyliden-hydrazid löst sich bei Zimmertemperatur leicht in Methylalkohol, schwerer in Äthylalkohol schwer in Äther, Petroläther, Benzol, Toluol und Xylol.

p-Amino-methyl-benzyliden-(2-phenyl-3-methyl-chinolin-4-carbonsäure)-hydrazid,

$C_6H_5.C_9H_4N.CH_3.CO.NH.N:C:CH_3.(C_6H_4.NH_2)$

3 g Säure-hydrazid, 1,65 g p-Amino-acetophenon und 50 ccm absol. Alkohol werden 5 Stunden wie vorstehend erhitzt und der Versuch in gleicher Weise aufgearbeitet. Ergebnis: 4,3 g Substanz vom Schmp. 239°. Umkrystallisation aus 100 ccm Alkohol erhöht denselben auf 241°.

0,1972 g Subst.: 25,1 ccm N (19°, 737 mm).

$C_{25}H_{22}ON_4$ Ber. N 14,21 Gef. N 14,10

Das p-Amino-methyl-benzyliden-hydrazid löst sich bei Zimmertemperatur leicht in Methyl-, schwerer in Äthyl-, n- und i-Propylalkohol, fast nicht in Äther, Benzol, Toluol, Xylol und Chlorbenzol. In der Hitze ist es mit Ausnahme von Benzol und Toluol in den letztgenannten Lösungsmitteln leicht löslich.

2-Phenyl-3-methyl-chinolin-4-carbonsäure-azid,

$C_6H_5.C_9H_4N.CH_3.CO.N_3$

10 g Säure-hydrazid werden in 100 ccm n/2-Salzsäure gelöst, die filtrierte Lösung auf −10° abgekühlt, unter lebhaftem Rühren bei mindest −5° eine Lösung von 5,12 g Natriumnitrit in 100 ccm Wasser innerhalb von 30 Minuten zugetropft, der hellgelbe Niederschlag rasch mit 300 ccm Eiswasser gewaschen und auf Ton im Vakuum über frischgeschmolzenem Chlorcalcium und Schwefelsäure getrocknet. Menge: 9,8 g.

N,N′-Bis-(2-phenyl-3-methyl-4-chinolyl)-harnstoff,

$(C_6H_5.C_9H_4N.CH_3.NH)_2CO$

5 g Säure-azid werden mit 300 ccm Wasser 8 Stdn. unter Rückflußkühlung erhitzt. Nach 24stündigem Stehen im Eisschrank wird die Substanz abgesaugt und bei 100° getrocknet. Menge: 4,1 g. Schmp. 275—278°. Umkrystallisation

aus 300 ccm n/2-Salzsäure ergibt 4 g Krystalle, die bei 279° schmelzen.

0,2124 g Subst.: 21,5 ccm N (19°, 740 mm).

$C_{33}H_{26}ON_4$ Ber. N 11,34 Gef. N 11,25

Der Harnstoff löst sich in Methyl-, Äthyl- und n-Propylalkohol, etwas schwerer in i-Propyl- und Amylalkohol, schwer in Benzol, Toluol und Xylol, fast nicht in Wasser und Äther.

Das Chlorhydrat bildet prismatische Krystalle, die in heißer Salzsäure leicht löslich sind, über 300° schmelzen und durch Wasser hydrolysieren. Das Sulfat sehr feine, oft zu kugeligen Aggregaten vereinigte Nadeln, das Nitrat prismatische Nadeln.

Quecksilberchlorid erzeugt in der salzsauren Lösung dieses Chinolinderivates einen flockig-krystallinischen, in der Hitze schwer löslichen Niederschlag, Kaliumchromat und Kaliumferrocyanid undeutliche, schwer lösliche Fällungen. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung der Substanz Abscheidung dunkelgefärbter Krystalle.

Das Pikrat kommt aus Alkohol in kleinen, meist kugelförmigen Drusen.

Mitteilungen aus der Chem. Abt. des Deutschen Hygienischen Institutes Prag

Chinolinderivate, XXVIII

2-Phenyl-3-methyl-4-amino-chinolin und 2-Phenyl-3-methyl-4-chlor-chinolin

Von **Hanns John**

(Eingegangen am 28. Juli 1931)

Die in der vorangehenden Abhandlung[1]) erörterten Eigenschaften des dort beschriebenen 2-Phenyl-3-methyl-chinolin-4-carbonsäure-azides gaben Veranlassung, die obengenannte Base aus dem Säure-amid darzustellen. Die Ausbeute betrug hierbei vorläufig 42,7% d. Th. — Aus dieser Base wurde zunächst das 2-Phenyl-3-methyl-4-chlor-chinolin gewonnen, bei dessen Bereitung in den meisten Fällen in geringer Menge eine wohl als das 2-Phenyl-3-methyl-4-oxy-chinolin zu bezeichnende Substanz entstand.

Die oben genannten Verbindungen bilden Ausgangsstoffe.

Beschreibung der Versuche

(Mitbearbeitet von **Hermann Ottawa**)

2-Phenyl-3-methyl-chinolin-4-carbonsäure-amid, $C_6H_5.C_9H_4N.CH_3.CO.NH_2$

3 g nach H. John[2]) bereitetes 2-Phenyl-3-methyl-chinolin-4-carbonsäure-chlorid werden mit 50 ccm eisgekühltem, konz. Ammoniak verrieben. Nach kurzem Stehen im Kältegemisch wird die grauweiße Substanz chlorfrei und neutral gewaschen, im Vakuum über Schwefelsäure und bei 100° getrocknet. Menge: 2,8 g. Schmp. 281°. Umkrystalli-

[1]) H. John, dies. Journ. (2) **131**, 301 (1931).

[2]) Dies. Journ. a. a. O.

sation aus 200 ccm Xylol liefert 2,5 g kurzer, feiner Nadeln, die bei 286° schmelzen.

0,2041 g Subst.: 19,4 ccm N (21°, 741 mm).

$C_{17}H_{14}ON_2$ Ber. N 10,68 Gef. N 10,79

Das Säure-amid ist bei Zimmertemperatur fast unlöslich in Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, Amylalkohol, Äther, Benzol, Toluol, Xylol und Chlorbenzol. In der Hitze löst es sich leicht in den Alkoholen, schwerer in den Kohlenwasserstoffen, von diesen am leichtesten in Xylol.

Das Chlorhydrat bildet feine, haarförmige Nadeln, das Sulfat regelmäßig geformte Rhomboeder, das Nitrat ist sehr leicht löslich.

Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung sehr kleine, oft in kugeligen Aggregaten angeordnete Nadeln, Kaliumchromat große, gelbe, plattenförmige Krystalle, Kaliumferrocyanid sehr kleine Prismen. Jod–Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung Ausscheidung verzweigter krummer Nadeln. Das Pikrat kommt aus Alkohol in kleinen Prismen.

2-Phenyl-3-methyl-4-amino-chinolin,

$C_6H_5.C_9H_4N.CH_3.NH_2$

10 g fein gepulvertes Säure-amid (Schmp. 286°) werden portionsweise mit 1000 ccm einer 3,3prozent. Kaliumhypobromidlösung (33 g Ätzkali und 5 ccm Brom, gelöst in 1000 ccm Wasser) verrieben und diese Aufschlämmung allmählich auf 80—90° erwärmt. Hierbei färbt sich die Flüssigkeit gelbrot und die feste Substanz verwandelt sich unter Rotfärbung in eine flockige Masse. Sobald dieser Vorgang beendet erscheint, wird filtriert und das hellgelbe Filtrat auf dem Drahtnetz zum schwachen Sieden erhitzt, wodurch sich die Lösung trübt und prismatische Krystalle ausfallen. Diese werden nach 24stündigem Stehen im Kühlschrank gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Menge: 3,8 g. Schmp. 114—116°. — Aus dem alkalischen Filtrat und dem Waschwasser werden 0,7 g 2-Phenyl-3-methyl-chinolin-4-carbonsäure vom Schmp. 296° erhalten. — Die auf dem Filter verbliebene Substanz wiegt 4,8 g, schmilzt bei 280° und kann als Ausgangsmaterial identifiziert werden. — Das bei 114–116° schmelzende Produkt wird in 80 ccm n/2-Salzsäure gelöst,

die Lösung filtriert und dem Filtrate 20 ccm konz. Salzsäure zugefügt. Die ausfallenden feinen, farblosen Nadeln wiegen nach Trocknen 2,7 g. Schmelzpunkt über 300°. Umkrystallisation aus 20 ccm Wasser, nachfolgend aus 20 ccm Alkohol liefert 2,5 g prismatischer Krystalle.

0,2578 g Subst.: 20,2 ccm N (18°, 739 mm). — 0,2112 g Subst.: 0,1927 g AgCl.

$C_{16}H_{15}N_2Cl$	Ber. N 11,12	Cl 12,21
	Gef. „ 11,01	„ 12,08

Zerlegung dieses salzsauren Salzes mit Ammoniak ergibt schön ausgebildete Prismen, die bei 118° schmelzen.

0,2403 g Subst.: 24,2 ccm N (20°, 740 mm).

$C_{16}H_{14}N_2$	Ber. N 11,96	Gef. N 11,78

Das Amin löst sich bei Zimmertemperatur leicht in den gebräuchlichen aliphatischen Alkoholen, Äther und Chloroform, schwerer in Benzol und Toluol.

Das Sulfat bildet haarförmige, leicht lösliche, das Nitrat feine farblose Nadeln.

Quecksilberchlorid und Kaliumchromat fällen aus der salzsauren Lösung der Base feine, in der Hitze lösliche Nadeln, Kaliumferrocyanid kleine, gelbe, schräg abgestumpfte, schwer lösliche Prismen, Platinchlorid einen schwer löslichen, krystallinischen Niederschlag. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung Abscheidung fiederförmig verzweigter, dunkler Nadeln. Das Pikrat kommt aus Alkohol in gut ausgebildeten Rhomboedern, die bei 265° schmelzen.

Die Base löst sich fast farblos in konz. Schwefelsäure. Diese Lösung färbt sich auf Zusatz von 1 Tropfen verd. Salpetersäure gelbbraun, durch 1 Tropfen verd. Natriumnitritlösung rotbraun.

2-Phenyl-3-methyl-4-acetylamino-chinolin,

$C_6H_5.C_9H_4N.CH_3.NH.CO.CH_3$

1 g Amin (Schmp. 118°) werden mit 10 ccm Essigsäureanhydrid 5 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Dann wird zur Trockne gebracht und der Rückstand aus 10 ccm Alkohol umkrystallisiert. Die Menge der so erlangten, farblosen Prismen beträgt 1,1 g. Schmp. 162°. Umkrystallisation aus 10 ccm Methylalkohol liefert 1 g stark glänzender, prismatischer Nadeln vom gleichen Schmelzpunkt.

0,1854 g Subst.: 16,8 ccm N (18°, 740 mm).

$C_{18}H_{16}ON_2$	Ber. N 10,14	Gef. N 10,21

Das Acetylprodukt löst sich in Methyl-, Äthyl-, n-, i-Propyl-, Amylalkohol, Chloroform, etwas schwerer in Benzol, Toluol, Xylol, fast nicht in Wasser.

2-Phenyl-3-methyl-4-chlor-chinolin,

$C_6H_5.C_9H_4N.CH_3.Cl$

1,5 g fein gepulvertes 2-Phenyl-3-methyl-4-amino-chinolin-Chlorhydrat werden durch Verreiben in 30 ccm konz. Salzsäure (D. 1,19) bei Zimmertemperatur suspendiert, diese Aufschlämmung auf −14° abgekühlt und unter lebhaftem Rühren eine Lösung von 0,7 g 90prozent. Kaliumnitrit in 20 ccm Wasser innerhalb von 1—1½ Stunden zutropfen gelassen und hierbei die Temperatur auf mindest −10° gehalten. Dann wird eine Stunde weitergerührt, eine Stunde im Eis stehengelassen, dieses entfernt, die etwa 20—30° warme Flüssigkeit nach Hinzufügen von ein wenig Tierkohle aufgekocht und filtriert. Die nach kurzer Zeit ausfallenden, farblosen Nadeln werden nach 24stündigem Stehen im Kühlschrank bei 100° getrocknet. Die Menge der bei 280° unter Braunfärbung schmelzenden Substanz beträgt nun 1,2 g. Dieses Produkt wird mit 50 ccm lauwarmer 10prozent. Natronlauge verrieben, chlorfrei und neutral gewaschen. Die auf diese Weise erlangte, weiße Krystallmasse wiegt nach Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure 1 g. Schmp. 95—96°. Zweimalige Umkrystallisation aus je 30—40 ccm Äther ergibt stark glänzende, farblose Prismen, die bei 97° schmelzen.

0,1579 g Subst.: 6,4 ccm N (19°, 740 mm). — 0,2045 g Subst.: 0,1124 g AgCl.

$C_{16}H_{12}NCl$	Ber. N 4,61	Cl 13,75
	Gef. „ 4,50	„ 13,59

Einengen des alkalischen Filtrates und nachfolgendes Ansäuern mit konz. Essigsäure liefert eine weiße Fällung, die nach 48stündigem Stehen in Eis neutral gewaschen und bei 100° getrocknet wird. Menge: 0,15 g. Schmp. 264°. Durch Umkrystallisation aus 40 ccm Xylol werden 0,12 g Prismen erlangt, die bei 267° schmelzen. — Die wäßrige Lösung dieser

Substanz wird auf Zugabe von Eisenchlorid dunkel rotbraun.

Das 4-Chlorderivat löst sich bei Zimmertemperatur in Äther, Chloroform, den gebräuchlichen aliphatischen Alkoholen, etwas schwerer in Benzol und Toluol.

Das Chlorhydrat bildet kleine, meist in sternchenförmigen Drusen angeordnete Nadeln, das Sulfat ist leicht löslich, das Nitrat erscheint in Form rhombischer Krystalle.

Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung dieses Chinolinderivates feine lange, in der Hitze lösliche Nadeln, Kaliumchromat prismatische Krystalle, Kaliumferrocyanid schwer lösliche Flocken. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung Abscheidung einer gelben, undeutlich krystallisierten Fällung. Das Pikrat kommt aus Alkohol in feinen, prismatischen, oft in Rosetten angeordneten Nadeln.

Mitteilungen aus der Chem. Abt. des Deutschen Hygienischen Institutes Prag

Chinolinderivate, XXIX

2-(p)-Tolyl-4-amino-chinolin und 2-Phenyl-4-amino-chinolin-4'-carbonsäure

Von **Hanns John**

(Eingegangen am 28. Juli 1931)

Das Amin wurde durch Zerlegung des 2-(p)-Tolyl-chinolyl-urethans mit konz. Salzsäure in quantitativer Ausbeute erhalten. — Oxydation dieser Base mit Chromsäure bei Gegenwart von Braunstein nach dem von H. John[1]) beschriebenen Verfahren lieferte die als Ausgangsstoff erforderliche, obengenannte Säure unter den vorläufig angewandten Bedingungen in einer Ausbeute von im Mittel 40% d. Th.

Beschreibung der Versuche

(Mitbearbeitet von **Hermann Ottawa**)

2-(p)-Tolyl-chinolin-4-carbonsäure-chlorid, $C_6H_4.CH_3.C_9H_5N.CO.Cl$.

15 g nach H. John[2]) bereitete und bei 110° getrocknete 2-(p)-Tolyl-chinolin-4-carbonsäure (Schmp. 211°) werden mit 100 ccm Thionylchlorid 3 Stunden unter Rückflußkühlung auf dem Wasserbade erwärmt und der Versuch, wie in der Abhandlung „Chinolinderivate, XXVII“[3]) angegeben, aufgearbeitet. Ergebnis: 16,1 g Chlorhydrat vom Schmp. 188°.

0,3157 g Subst.: 20,2 ccm n/10-$AgNO_3$.[4])

$C_{17}H_{13}ONCl_2$ Ber. 19,98

---

[1]) Ber. **63**, 2657 (1930); dies. Journ. [2] **131**, 301 (1931).
[2]) Dies. Journ. [2] **131**, 266 (1931).
[3]) H. John, dies. Journ. [2] **131**, 301 (1931).
[4]) H. Meyer, Monatsh. **22**, 109, 415 (1901).

2-(p)-Tolyl-chinolin-4-carbonsäure-äthylester,

$C_6H_4.CH_3.C_9H_5N.COO.C_2H_5$

25 g Säure werden in 40 ccm konz. Schwefelsäure (D. 1,84) gelöst, 125 ccm absol. Alkohol zugefügt und die Lösung 5 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Abdestillieren von etwa 60 ccm Alkohol, Eingießen in 1000 ccm Wasser, Alkalisieren mit 2n/1-Soda liefert eine hellbraune Krystallmasse, die sulfatfrei und neutral gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet wird. Menge: 26,3 g. Schmp. 48°. — Aus dem alkalischen Filtrat und dem Waschwasser werden 1,2 g Säure zurückgewonnen. — Umkrystallisation aus 200 ccm Äther erhöht den Schmelzpunkt auf 51°. Nachfolgende Umkrystallisation aus 500 ccm 70prozent. Alkohol ergibt 24,1 g hellgelber, stark glänzender Nadeln vom Schmp. 54°.

0,2192 g Subst.: 9,3 ccm N (19°, 742 mm).

$C_{19}H_{17}O_2N$ Ber. N 4,81 Gef. N 4,72

Der Ester löst sich bei Zimmertemperatur in den meisten der gebräuchlichen organischen Lösungsmittel.

2-(p)-Tolyl-chinolin-4-carbonsäure-β-chlor-äthylester,

$C_6H_4.CH_3.C_9H_5N.COO.CH_2.CH_2.Cl$

5 g Säure-chlorid und 5 g β-Chlor-äthylalkohol werden 8 Stunden im Toluolbade erwärmt, dann der Kolbeninhalt in 30 ccm Wasser gegossen und der Versuch analog dem vorstehenden aufgearbeitet. Ergebnis: 3,3 g Substanz vom Schmp. 76° und 1,8 g Säure. Umkrystallisation aus 100 ccm Äther, nachfolgend aus 50 ccm 70prozent. Methylalkohol ergibt prismatische Nadeln vom Schmp. 79°.

0,2602 g Subst.: 10,1 ccm N (18°, 746 mm). — 0,1232 g Subst.: 0,0539 g AgCl.

$C_{19}H_{16}O_2NCl$	Ber. N 4,31	Cl 10,76
	Gef. „ 4,51	„ 10,82

Die Löslichkeit dieses Esters stimmt mit der des oben beschriebenen überein.

2-(p)-Tolyl-chinolin-4-carbonsäure-n-propylester,

$C_6H_4.CH_3.C_9H_5N.COO.CH_2.CH_2.CH_3$

2 g Säure-chlorid und 30 ccm absol. n-Propylalkohol werden 3 Stunden wie früher erhitzt und der Versuch in ähnlicher Weise aufgearbeitet. Ergebnis: 2,15 g Substanz vom Schmp. 29—30°. Umkrystallisation aus 30 ccm Äther liefert 1,95 g großer, gut ausgebildeter, schwach gelber Rhomboeder vom Schmp. 32°.

0,1922 g Subst.: 7,2 ccm N (18°, 744 mm).

$C_{20}H_{19}O_2N$ Ber. N 4,31 Gef. N 4,21

Der Ester löst sich bei Zimmertemperatur leicht in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

2-(p)-Tolyl-chinolin-4-carbonsäure-amid,

$C_6H_4.CH_3.C_9H_5N.CO.NH_2$

3 g Säure-chlorid werden portionsweise mit 50 ccm konz. eisgekühltem Ammoniak verrieben, das entstehende Produkt chlorfrei und neutral gewaschen und bei 100° getrocknet. Menge: 2,8 g. Schmp. 198°. Umkrystallisation aus 150 ccm Alkohol ergibt kleine, nadelförmige Krystalle, die bei 208° schmelzen.

0,2032 g Subst.: 19,4 ccm N (22°, 742 mm).

$C_{17}H_{14}ON_2$ Ber. N 10,68 Gef. N 10,76

Das Säure-amid löst sich bei Zimmertemperatur in Aceton, in der Hitze in Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, Amylalkohol, schwerer in Benzol und Toluol.

Das Chlorhydrat bildet feine, prismatische Nadeln, das Sulfat haarförmige Krystalle, das Nitrat ist leicht löslich.

Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung dieser Base kleine, undeutliche Krystalle, Kaliumchromat kleine, oft zu kugeligen Drusen vereinigte Prismen, Kaliumferrocyanid einen krystallinischen Niederschlag. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung der Substanz Ausscheidung feiner Nadeln. Das Pikrat ist in Alkohol sehr leicht löslich.

2-(p)-Tolyl-chinolin-4-carbonsäure-hydrazid,

$C_6H_4.CH_3.C_9H_5N.CO.NH.NH_2$

25 g 2-(p)-Tolyl-chinolin-4-carbonsäure-äthylester (Schmp. 54°) und 4,7 g 100prozent. Hydrazin-Hydrat werden

40 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, dann der Kolben bis zum Verschwinden des Geruches nach Hydrazin-Hydrat evakuiert, das Reaktionsprodukt erst mit Äther, hierauf mit ammoniakhaltigem Wasser, nachfolgend neutral gewaschen und bei 100° getrocknet. Menge: 23,1 g. Schmp. 230°. Diese Substanz wird in etwa 600 ccm n/10-Salzsäure gelöst, die Lösung nach Hinzufügen von ein wenig Tierkohle filtriert, das Filtrat unter Kühlung mit konz. Ammoniak alkalisch gemacht, der weiße Niederschlag nach 12stündigem Stehen in Eis chlorfrei und neutral gewaschen und bei 100° getrocknet. Menge: 22,9 g. Schmp. 232°. Umkrystallisation von 2 g aus 150 ccm Chlorbenzol liefert ein bei 232—233° schmelzendes Produkt.

0,1980 g Subst.: 21,8 ccm N (21°, 741 mm).

$C_{17}H_{15}ON_3$ Ber. N 15,16 Gef. N 15,29

Das Säure-hydrazid ist fast unlöslich in Äther, ziemlich leicht löslich in n-Propyl-, Amylalkohol und Chlorbenzol, schwerer in Methyl-, Äthyl-, i-Propylalkohol, Benzol, Toluol und Xylol.

Chlorhydrat, Sulfat und Nitrat bilden feine, lange, in der Hitze leicht lösliche Nadeln.

Quecksilberchlorid erzeugt in der salzsauren Lösung sehr feine, in der Hitze schwer lösliche Nadeln. Kaliumchromat kleine Prismen. Kaliumferrocyanid einen undeutlich krystallisierten Niederschlag. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung der Base eine dunkel gefärbte Abscheidung. Das Pikrat kommt aus Alkohol in schönen, prismatischen Krystallen, die über 300° schmelzen.

(2-(p)-Tolyl-4-chinoyl)-3-methyl-5-pyrazolon

3 g Säure-hydrazid und 3 g Acetessigester werden nach Hinzufügen von einem Tropfen Alkohol 2 Stunden auf dem Drahtnetz erhitzt. Dann wird 24 Stunden im Kühlschrank stehen gelassen, abgesaugt und mit wenig Alkohol gewaschen. Menge: 1,8 g. Schmp. 276°. Umkrystallisation aus 450 ccm Amylalkohol liefert 1 g rein weißer, über 305° schmelzender Prismen.

0,2130 g Subst.: 23,6 ccm N (23°, 741 mm).

$C_{21}H_{17}O_2N_3$ Ber. N 12,24 Gef. N 12,11

Die Verbindung löst sich in heißem n-Propyl-, Amylalkohol und Chlorbenzol, schwer in den übrigen der gebräuchlichen Lösungsmittel.

2-(p)-Tolyl-chinolin-4-carbonsäure-azid, $C_6H_4.CH_3.C_9H_5N.CO.N_3$

20 g Säure-hydrazid (Schmp. 233°) werden in 300 ccm n/5-Salzsäure gelöst, die filtrierte Lösung auf −10° abgekühlt und unter lebhaftem Rühren bei mindestens −5° eine Lösung von 10,25 g Natriumnitrit in 200 ccm Wasser innerhalb einer Stunde tropfenweise zugegeben. Der Niederschlag wird mit 300 ccm Eiswasser gewaschen und auf Ton im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Menge: 19,8 g Zersetzung bei etwa 180°.

2-(p)-Tolyl-4-chinolyl-i-cyansäure-ester, $C_6H_4.CH_3.C_9H_5N.N:CO$

5 g Säure-azid werden mit 50 ccm trockenem Benzol 8 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, dann die feste Substanz mit Äther gewaschen, zunächst im Vakuum und hierauf bei 100° getrocknet. Menge: 4,2 g. Schmelzpunkt unter Zersetzung bei 198°. Umkrystallisation aus 60 ccm Chlorbenzol erhöht den Schmelzpunkt auf 206°.

0,2605 g Subst.: 25,0 ccm N (20°, 741 mm).

$C_{17}H_{12}ON_2$ Ber. N 10,77 Gef. N 10,61

Der i-Cyanester löst sich leicht in heißem Chloroform, Amylalkohol und Chlorbenzol.

Einwirkung von alkoholischem Kali auf den 2-(p)-Tolyl-4-chinolyl-i-cyansäureester

0,3 g i-Cyansäureester (Schmp. 206°) werden mit 20 ccm 30prozent. alkoholischer Kalilauge 10 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wird zur Trockene gebracht, neutral gewaschen, erst aus 8 ccm 70prozent. Alkohol, nachfolgend aus 8 ccm 70prozent. Methylalkohol umkrystallisiert. Die so erlangten weißen Nadeln wiegen 0,21 g. Schmp. 158°. Eine Mischschmelzpunkts-Bestimmung mit dem später beschriebenen 2-(p)-Tolyl-4-amino-chinolin zeigt keine Depression.

0,1257 g Subst.: 13,2 ccm N (18°, 746 mm).

$C_{16}H_{14}N_2$ Ber. N 11,96 Gef. N 11,79

N,N'-Bis-(2-(p)-Tolyl-4-chinolyl)-harnstoff,

$(C_6H_4.CH_3.C_9H_5N.NH)_2.CO$

5 g Säure-azid werden mit 300 ccm Wasser 8 Stunden auf dem Drahtnetz erhitzt. Nach 24stündigem Stehen wird abgesaugt und die Substanz im Vakuum getrocknet. Menge: 4,3 g. Schmp. 145°. — Zugabe von Ammoniak zum Filtrat liefert 0,3 g Produkt vom Schmp. 151°. — Umkrystallisation der 4,6 g aus 50 ccm Benzol erhöht den Schmelzpunkt auf 162°. Nachfolgende Umkrystallisation aus 60 ccm Xylol liefert 3,5 g bei 163° schmelzender Prismen.

0,2473 g Subst.: 26,0 ccm N (21°, 740 mm).

$C_{33}H_{26}ON_4$ Ber. N 11,34 Gef. N 11,58

Der Harnstoff löst sich fast nicht in Wasser und Äther, in der Hitze in allen der gebräuchlichen organischen Lösungsmittel.

Das Chlorhydrat bildet lange, prismatische, in Wasser leicht lösliche Nadeln, das Sulfat undeutliche Krystalle, das Nitrat haarförmige, in heißem Wasser leicht lösliche Krystalle.

Quecksilberchlorid erzeugt in der salzsauren Lösung einen aus kleinen Nadeln bestehenden Niederschlag, Kaliumchromat große, prismatische Nadeln, Kaliumferrocyanid eine krystallinische Fällung. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung der Base eine dunkle Abscheidung. Das Pikrat bildet schräg abgestumpfte, in heißem Alkohol leicht lösliche Prismen.

In kalter konz. Schwefelsäure löst sich der Harnstoff mit gelber Farbe, welche auf Zusatz von Salpetersäure in hell-Braunrot, auf Zugabe von Natriumnitrit in Kirschrot übergeht.

2-(p)-Tolyl-4-chinolyl-urethan,

$C_6H_4.CH_3.C_9H_5N.NH.COO.C_2H_5$

55 g Säure-azid werden mit 400 ccm absol. Alkohol bis zur Lösung erwärmt, dann $^3/_4$ der Flüssigkeit abdestilliert, der Rest bis zur Vollendung der Krystallabscheidung im Kühlschrank aufbewahrt, das feste Produkt auf einer Nutsche gesammelt und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Menge: 41,7 g. Schmp. 91°. — Durch Einengen der Mutterlauge werden 7,4 g Substanz vom Schmp. 78° erhalten. — Umkrystallisation dieser 49,1 g aus 600 ccm 70prozent. Alkohol ergibt 45,2 g vom Schmp. 97°. Nachfolgende Umkrystalli-

sation aus 500 ccm 70prozent. Methylalkohol erhöht den Schmelzpunkt auf 98°.

0,2675 g Subst.: 22,0 ccm N (20°, 741 mm).

$C_{19}H_{18}O_2N_2$ Ber. N 9,15 Gef. N 9,19

Das Urethan löst sich bei Zimmertemperatur in Äther, Essigester und den gebräuchlichen aliphatischen Alkoholen, etwas schwerer in aromatischen Kohlenwasserstoffen.

2-(p)-Tolyl-4-amino-chinolin,
$C_6H_4.CH_3.C_9H_5N.NH_2$

10 g des eben beschriebenen Urethans (Schmp. 98°) und 1000 ccm konz. Salzsäure (D. 1,19) werden 12 Stdn. auf dem Drahtnetz erhitzt, dann der Kolbeninhalt zur Trockne gebracht, der Rückstand in 300—400 ccm Wasser gelöst und die nach Zugabe von ein wenig Tierkohle filtrierte Lösung unter Kühlung mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht. Nach 24stündigem Stehen in Eis wird chlorfrei und neutral gewaschen und getrocknet. Menge: 7,85 g. Schmp. 152°. Lösen dieses Produktes in etwa 1000 ccm n/5-Salzsäure, Zugabe von wenig konz. Salzsäure zum Filtrat, 24stündiges Stehen im Kühlschrank und Trocknen im Vakuum über festem Kali und bei 100° ergibt 8,5 g bei 280° sich braunfärbender, bei 300° noch nicht geschmolzener, kleiner, farbloser, prismatischer Nadeln. Umkrystallisation aus 250 ccm Wasser liefert prismatische Nadeln, vom gleichen Schmelzpunkt, welche in 800 ccm Wasser gelöst werden. Auf Zugabe von Ammoniak fällt ein weißer Niederschlag, der nach 24 Stunden chlorfrei und neutral gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet wird. Menge: 7,5 g. Schmp. 159°. Umkrystallisation aus Benzol läßt keine Erhöhung des Schmelzpunktes beobachten.

0,2220 g Subst.: 23,4 ccm N (19°, 741 mm).

$C_{16}H_{14}N_2$ Ber. N 11,96 Gef. N 11,74

Das Amin löst sich bei Zimmertemperatur leicht in Methyl-, Äthyl-, n-Propylalkohol, Äther, Aceton, Chloroform, Essigester, etwas schwerer in i-Propyl- und Amylalkohol, schwer in Benzol, Toluol, Xylol und Chlorbenzol.

Das Chlorhydrat bildet feine, in heißem Wasser leicht lösliche Prismen, das Sulfat meist zu kugeligen Aggregaten vereinigte Nadeln, das Nitrat sehr kleine, prismatische Krystalle.

Quecksilberchlorid erzeugt in der salzsauren Lösung der Base undeutlich ausgebildete Krystalle, Kaliumchromat eine leicht lösliche Fällung, Kaliumferrocyanid einen in der Hitze schwer löslichen Niederschlag, Platinchlorid eine in der Hitze lösliche Abscheidung. Jod-Jodkalium fällt aus der schwefelsauren Lösung braune Flocken. Das Pikrat kommt aus Alkohol in, oft zu kugeligen Drusen vereinigten, Nadeln, die bei 255° schmelzen.

Das Amin löst sich in kalter konz. Schwefelsäure mit hellgelber Farbe. Diese stark blau fluorescierende Lösung färbt sich auf Zusatz von einem Tropfen verdünnter Salpetersäure bordeauxrot, durch Natriumnitrit carmoisinrot.

2-(p)-Tolyl-4-acetylamino-chinolin,
$C_6H_4.CH_3.C_9H_5N.NH.CO.CH_3$

1,5 g Amin (Schmp. 159°) werden mit 20 ccm Essigsäureanhydrid 3 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, dann der Inhalt des Kolbens zur Trockne gebracht, der Rückstand in 30 ccm Alkohol gelöst, die Lösung filtriert und abgekühlt. Ergebnis: 0,9 g feiner prismatischer Nadeln vom Schmp. 195—196°. — Aus der Mutterlauge werden 0,7 g Substanz vom Schmp. 180—186° gewonnen.

0,1932 g Subst.: 18,1 ccm N (19°, 740 mm).

$C_{18}H_{16}ON_2$ Ber. N 10,14 Gef. N 10,23

Das Acetylprodukt löst sich leicht in Chloroform, in den Alkoholen, schwerer in Benzol, Toluol, sehr schwer in Äther und Wasser.

2-Phenyl-4-amino-chinolin-4′-carbonsäure,
$C_6H_4.COOH.C_9H_5N.NH_2$

3 g 2-(p)-Tolyl-4-amino-chinolin werden in 50 ccm 15prozent. Schwefelsäure gelöst, 0,5 g Braunstein und 10 g Chromsäure in 50 ccm 15prozent. Schwefelsäure zugesetzt und nun die Flüssigkeit 72 Stunden — d. i. bis Grünfärbung — auf dem Wasserbade unter Rückflußkühlung und öfterem Umschwenken erwärmt. Dann wird mit 500 ccm heißem Wasser verdünnt, konz. Ammoniak in geringem Überschuß zugefügt, 2 Stunden heiß digeriert, abgesaugt, das Chromhydroxyd 2mal mit je 300 ccm ammoniakhaltigem Wasser ausgekocht und mit Wasser gewaschen. Die Filtrate werden samt dem Waschwasser fast zur Trockne gebracht, 24 Stunden in Eis stehen gelassen, der grauweiße Rückstand mit Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet. Menge: 1,52 g. Schmelzpunkt über 300°. — Durch Extraktion des Chromhydroxydes mit Alkohol wird 1 g Ausgangsmaterial wiedererhalten. — Lösen der 1,52 g in

100 ccm n/10-Soda, Filtration nach Zusatz von ein wenig Tierkohle, Ansäuern mit Essigsäure, liefert nach Waschen und Trocknen des Niederschlages 1,36 g vom Schmelzpunkt über 300°. Aus 25 ccm Eisessig kommen 1,3 g kleiner, prismatischer Krystalle. Schmelzpunkt über 300°.

0,2129 g Subst.: 20,0 ccm N (19°, 740 mm).

$C_{16}H_{12}O_2N_2$ Ber. N 10,60 Gef. N 10,49

0,2993 g Subst.: 11,6 ccm n/10-KOH. Ber. 11,31.

Die Säure löst sich in heißem Eisessig, Nitrobenzol und Tetralin, sehr schwer in Benzol, Toluol, Xylol und Chlorbenzol, fast nicht in den aliphatischen Alkoholen.

Mg-, Bi-, Au- und UO_2-Salz: in Wasser leicht löslich. Li- und Be-Salz: Nadeln. Al-Salz: gallertiger Niederschlag. Ca-Salz: prismatische Krystalle. V-Salz: kurze, oft zu Drusen vereinigte Nadeln. Mn- und Fe-Salz: undeutlich ausgeprägte, Co- und Ni-Salz: amorph erscheinende Fällungen. Cu-Salz: blaue, in der Hitze leicht lösliche Nadeln. Sr-Salz: kurze Prismen. Zr-Salz: lange farblose Nadeln. Ag- und Ba-Salz: undeutliche Fällungen. Cd-Salz: kleine, oft zu Rosetten vereinigte Prismen. Pb-Salz: kleine Nadeln.

Mitteilungen aus der Chem. Abt. des Deutschen Hygienischen Institutes Prag

Chinolinderivate, XXX

Derivate der 2-Phenyl-chinolin-3-carbonsäure

Von **Hanns John**

(Eingegangen am 28. Juli 1931)

Den Methyl- und Äthylester dieser Säure haben J. v. Braun und L. Brauns[1]) dargestellt. — Die Gewinnung des β-Chlor-äthylesters, des Dimethyl-äthyl-methylesters, des Benzylesters erfolgte durch Behandlung des Säure-chlorides mit den entsprechenden Alkoholen. Analog wurde das für das 2-Phenyl-3-amino-chinolin erforderliche Säure-amid und einige mono-Alkylderivate desselben bereitet.

Beschreibung der Versuche

(Mitbearbeitet von **Hermann Ottawa**)

2-Phenyl-chinolin-3-carbonsäure-chlorid,

$C_6H_5.C_9H_5N.CO.Cl$

30 g der nach H. John[2]) dargestellten, oben genannten Säure (Schmp. 226°) werden mit 150 ccm Thionylchlorid, wie in „Chinolinderivate, XXVII“ angegeben, behandelt und der Versuch in gleicher Weise aufgearbeitet. Ergebnis: 29,3 g bei 220° unter Zersetzung schmelzendes gelblich-weißes Chlorhydrat.

0,3211 g Subst.: 21,5 ccm n/10-$AgNO_3$.[3])

$C_{16}H_{11}ONCl_2$ Ber. 21,2 ccm.

2-Phenyl-chinolin-3-carbonsäure-β-chlor-äthylester,

$C_6H_5.C_9H_5N.COO.CH_2.CH_2.Cl$

5 g Säure-chlorid und 5 g β-Chlor-äthylalkohol werden 8 Stunden im Toluolbade erhitzt und der Versuch wie früher

[1]) Ber. **60**, 1256 (1927). [2]) Dies. Journ. [2] **131**, 266 (1931).
[3]) H. Meyer, Monatsh. **22**, 109, 415 (1901).

beschrieben, aufgearbeitet. Ergebnis: 4,2 g Substanz vom Schmp. 51° und 1 g wiedergewonnene Säure. Umkrystallisation aus 100 ccm Äther erhöht den Schmelzpunkt auf 54°. Aus 50 ccm 70prozent. Alkohol kommen farblose, prismatische Nadeln, die bei 55° schmelzen.

0,1819 g Subst.: 8,2 ccm N (18°, 737 mm). — 0,2112 g Subst.: 0,1928 g AgCl.

$C_{18}H_{14}O_2NCl$	Ber. N 4,51	Cl 11,25
	Gef. „ 4,40	„ 11,11

Der Ester löst sich bei Zimmertemperatur leicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

2-Phenyl-chinolin-3-carbonsäure-dimethyl-äthyl-methylester,

$$C_6H_5.C_9H_5N.COO.CC_2H_5(CH_3)_2$$

2 g Säure-chlorid und 5 g Amylen-hydrat werden wie oben 10 Stunden erhitzt. Aufarbeitung analog. Ergebnis: 0,7 g bei 206—210° schmelzende Substanz und 1,5 g Säure. Aus 50 ccm Äther farblose, kleine, prismatische Krystalle vom Schmp. 210°.

0,1918 g Subst.: 7,2 ccm N (19°, 739 mm).

$C_{21}H_{21}O_2N$	Ber. N 4,01	Gef. N 4,19

Die Verbindung verhält sich in bezug auf die Löslichkeit der oben genannten ungefähr gleich.

2-Phenyl-chinolin-3-carbonsäure-β-diäthylamino-äthylester,

$$C_6H_5.C_9H_5N.COO.CH_2.CH_2.N:(C_2H_5)_2$$

5 g des oben genannten β-Chloräthylesters und 2,6 g wasserfreies Diäthylamin werden im Einschlußrohr 20 Stdn. im siedenden Wasserbade erhitzt. Dann wird mit 100 ccm 2n/1-Soda versetzt, ausgeäthert und in die gewaschene und 48 Stunden mit Natriumsulfat getrocknete, ätherische Lösung so lange trockener Chlorwasserstoff eingeleitet, bis sich der Niederschlag nicht mehr vergrößert. Dieses Produkt wird mit Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Menge: 5,7 g Chlorhydrat. Schmp. 100°. Aus 15 ccm absol. Alkohol kommen lange, farblose Nadeln vom Schmp. 102—103°.

0,1224 g Subst.: 7,1 ccm N (18°, 736 mm).

$C_{22}H_{25}O_2N_2Cl$ Ber. N 7,3 Gef. N 8,00

Die freie Base scheidet sich beim Verdünnen der konz. Lösung dieses Chlorhydrates in Wasser als farbloses Öl ab, das sich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löst und vorläufig nicht zum Erstarren gebracht werden konnte.

2-Phenyl-chinolin-3-carbonsäure-benzylester, $C_6H_5.C_9H_5N.COO.CH_2.C_6H_5$

3 g Säure-chlorid und 15 ccm Benzylalkohol werden 2 Stunden auf dem Drahtnetz erhitzt, dann etwa 7 ccm Alkohol abdestilliert und der Kolbeninhalt wie früher behandelt. Ergebnis: 2,7 g Substanz vom Schmp. 135° und 0,35 g Säure. Aus 5 ccm Alkohol farblose, prismatische Nadeln. Schmp. 137°.

0,2536 g Subst.: 9,4 ccm N (17°, 743 mm).

$C_{23}H_{17}O_2N$ Ber. N 4,12 Gef. N 4,17

Der Benzylester löst sich bei Zimmertemperatur in Chloroform, Benzol, Toluol und Chlorbenzol, in der Hitze in n-, i-Propyl-, Amylalkohol und Äther.

2-Phenyl-chinolin-3-carbonsäure-amid, $C_6H_5.C_9H_5N.CO.NH_2$

3 g Säure-chlorid werden mit 50 ccm eiskaltem konz. Ammoniak verrieben, das Produkt chlorfrei und neutral gewaschen und bei 100° getrocknet. Menge: 2,7 g. Schmp. 195°. Aus 100 ccm Xylol kurze, feine Nadeln vom Schmp. 216°.

0,2345 g Subst.: 24,4 ccm N (22°, 738 mm).

$C_{16}H_{12}ON_2$ Ber. N 11,29 Gef. N 11,37

Das Amid löst sich leicht in heißem Methyl-, Äthyl-, n-Propyl- und Amylalkohol, schwerer in Toluol und Chlorbenzol, schwer in Benzol.

Das Chlorhydrat bildet prismatische Nadeln, das Sulfat ist leicht löslich, das Nitrat kommt in kleinen, oft zu kugeligen Aggregaten vereinigten Nadeln. — Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung große, prismatische Nadeln, Kaliumchromat gelbe, sechseckige Platten, Kaliumferrocyanid hellblaue Flocken. Jod-Jodkalium fällt aus der schwefelsauren Lösung hellbraune, dicht verfilzte Nadeln. — Das Pikrat erscheint in Form, in Alkohol schwer löslicher, kleiner Krystalle.

2-Phenyl-3-chinoyl-äthylamin,
$C_6H_5.C_9H_5N.CO.NH.C_2H_5$

5 g Säure-chlorid werden mit 35 ccm einer 5prozent. benzolischen Lösung von Äthylamin 3 Stunden erwärmt, dann wird zur Trockne gebracht, der Rückstand mit 100 ccm n/10-Soda verrieben, chlorfrei und neutral gewaschen und im Vakuum getrocknet. Menge: 4,1 g vom Schmp. 180—182°. — Aus der Mutterlauge und dem Waschwasser werden 0,9 g Säure gewonnen. — Lösen der 4,1 g in n/10-Salzsäure, Filtration der Lösung, Zugabe von Ammoniak, Waschen des Niederschlages wie früher und Trocknen bei 100° ergibt 3,8 g bei 183—185° schmelzendes Produkt. Aus 100 ccm Chlorbenzol kommen farblose, prismatische Nadeln. Schmp. 185°.

0,1809 g Subst.: 21,5 ccm N (17°, 744 mm).

$C_{18}H_{16}ON_2$ Ber. N 10,68 Gef. N 10,66

Die Verbindung löst sich in Chloroform, heißem Benzol, Toluol, Xylol und den gebräuchlichen aliphatischen Alkoholen.

Das Chlorhydrat bildet haarförmige, leicht lösliche Krystalle, Sulfat und Nitrat feine lange Nadeln. — Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung seidenglänzende, schwer lösliche Nadeln, Kaliumchromat kurze, gelbe Nadeln, Kaliumferrocyanid blaue, schwer lösliche Flocken. — Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung einen braunen, amorph erscheinenden Niederschlag. — Das Pikrat kommt aus Alkohol in kleinen, schwer löslichen Prismen.

2-Phenyl-3-chinoyl-diäthylamid,
$C_6H_5.C_9H_5N.CO.N:(C_2H_5)_2$

Aus 4 g Säure-chlorid und 2,1 g Diäthylamin, gelöst in 40 ccm Benzol, wie vorstehend, 2,5 g Substanz vom Schmelzpunkt 98° und 1,8 g zurückgewonnene Säure. Lösen in n/10-Salzsäure und Fällen mit Ammoniak liefert 2,1 g eines bei 112° schmelzenden Produktes. Aus 60 ccm Äther weiße, stark glänzende Prismen vom Schmp. 114°.

0,1793 g Subst.: 18,7 ccm N (19°, 745 mm).

$C_{20}H_{20}ON_2$ Ber. N 9,21 Gef. N 9,25

Das Diäthylamid löst sich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

Chlorhydrat, Sulfat und Nitrat sind sehr leicht löslich. — Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung in der Hitze lös-

liche, haarförmige Krystalle, Kaliumchromat einen leicht löslichen, Kaliumferrocyanid einen schwer löslichen, krystallinischen Niederschlag. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung eine braune, amorph erscheinende Fällung. — Das Pikrat kommt aus Alkohol in starken, an den Enden schräg abgestumpften, prismatischen Nadeln.

2-Phenyl-3-chinoyl-i-amylamin,

$C_6H_5.C_9H_5N.CO.NH.(CH_2)_2.CH:(CH_3)_2$

Aus 5 g Säure-chlorid und 2,8 g i-Amylamin in 50 ccm Benzol — wie früher — 4,3 g Substanz vom Schmp. 70—80° und 0,9 g Säure. Umkrystallisation aus 60 ccm Äther erhöht den Schmelzpunkt auf 82—86°. Nachfolgende Umkrystallisation aus 20 ccm 70prozent. Alkohol liefert 3,8 g feiner, farbloser, prismatischer Nadeln vom Schmp. 86°.

0,2307 g Subst.: 18,5 ccm N (20°, 743 mm).

$C_{21}H_{22}ON_2$ Ber. N 8,80 Gef. N 8,93

Die Base löst sich bei Zimmertemperatur in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

Das sehr leicht lösliche Chlorhydrat krystallisiert in farblosen Nadeln, das Sulfat in leicht löslichen Platten, das Nitrat in langen, prismatischen Nadeln. — Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung lange, schwer lösliche Nadeln, Kaliumchromat feine, in der Hitze lösliche Nadeln, Kaliumferrocyanid einen voluminösen, in der Hitze löslichen Niederschlag. Jod-Jodkalium erzeugt in der schwefelsauren Lösung eine hellbraune Abscheidung. — Das Pikrat kommt aus Alkohol in, meist zu Drusen vereinigten, prismatischen Krystallen.

2-Phenyl-3-chinoyl-β-amino-äthylalkohol,

$C_6H_5.C_9H_5N.CO.NH.CH_2.CH_2.OH$

5 g Säure-chlorid und 5 g β-Amino-äthylalkohol werden 2 Stunden im Pseudo-Cumolbade erhitzt und der Versuch analog den früheren aufgearbeitet. Ergebnis: 3,9 g Substanz vom Schmp. 145° und 1,1 g Säure. Lösen in n/10-Säure und Fällen mit Ammoniak ergibt ein weißes Produkt, das bei 148 bis 150° schmilzt. Durch Umkrystallisation dieser 3,6 g aus 200 ccm Chlorbenzol farblose Nadeln vom Schmp. 150°.

0,2640 g Subst.: 21,7 ccm N (21°, 739 mm).

$C_{18}H_{16}O_2N_2$ Ber. N 9,00 Gef. N 9,21

Die Verbindung löst sich in den gebräuchlichen Alkoholen, Chloroform, Benzol, Toluol und Xylol.

Chlorhydrat, Sulfat und Nitrat sind sehr leicht löslich. — Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung kleine, prismatische Nadeln, Kaliumchromat und Kaliumferrocyanid erzeugen undeutlich krystallisierte Niederschläge. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung Abscheidung sehr feiner, dicht verfilzter Nadeln. — Das Pikrat kommt aus Alkohol in regelmäßig ausgebildeten, meist zu Rosetten angeordneten Nadeln.

2-Phenyl-3-chinoyl-urethan,
$C_6H_5.C_9H_5N.CO.NH.COO.C_2H_5$

5 g Säure-chlorid und 3,2 g Urethan werden in 50 ccm trockenem Benzol 10 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und der Versuch analog den vorstehenden aufgearbeitet. Ergebnis: 4,3 g Substanz vom Schmp. 132° und 0,7 g Säure. Aus 80 ccm Alkohol feine, farblose Nadeln vom Schmp. 135°.

0,2173 g Subst.: 16,9 ccm N (19°, 744 mm).

$C_{19}H_{16}O_3N_2$ Ber. N 8,75 Gef. N 8,69

Das Urethan löst sich mit Ausnahme von Äther sehr leicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

Das Chlorhydrat bildet feine prismatische Nadeln, Sulfat und Nitrat sind sehr leicht löslich. — Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung haarförmige in der Hitze schwer lösliche Krystalle, Kaliumchromat kleine Prismen, Kaliumferrocyanid einen undeutlich krystallisierten Niederschlag. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung Abscheidung feiner, brauner Nadeln. — Das Pikrat ist in Alkohol sehr leicht löslich.

2-Phenyl-3-chinoyl-β-aminoäthyl-benzyläther,
$C_6H_5.C_9H_5N.CO.NH.CH_2.CH_2.O.CH_2.C_6H_5$

2 g 2-Phenyl-3-chinoyl-β-amino-äthylalkohol (Schmelzpunkt 150°) und 1,1 g Benzylchlorid werden im Einschlußrohr 10 Stunden auf 140—150° erhitzt. Dann wird mit 30 ccm 10-prozent. Natronlauge verrieben, chlorfrei und neutral gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Menge: 2,2 g. Schmp. 86—90°. Aus 10 ccm Alkohol feine, weiße Nadeln vom Schmp. 105—107°. Nachfolgende Umkrystallisation aus 30 ccm 70-prozent. Methylalkohol liefert farblose Prismen, die bei 107° schmelzen. Eine Mischschmelzpunkts-Bestimmung mit dem Ausgangsmaterial ergibt 115°.

0,2413 g Subst.: 17,6 ccm N (19°, 741 mm).

$C_{25}H_{22}O_2N_2$ Ber. N 8,06 Gef. N 8,13

Die Verbindung löst sich mit Ausnahme von Äther und Petroläther leicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

Das sehr leicht lösliche Chlorhydrat bildet kleine, prismatische Nadeln, das Sulfat und das Nitrat ist sehr leicht löslich. — Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung lange, feine Nadeln, Kaliumchromat einen undeutlich krystallisierten Niederschlag, Kaliumferrocyanid blaue, schwer lösliche Flocken. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung lange, dunkel gefärbte Nadeln. — Das Pikrat kommt aus Alkohol in feinen, langen Nadeln.

2-Phenyl-3-chinoyl-harnstoff,
$C_6H_5.C_9H_5N.CO.NH.CO.NH_2$

3 g Säure-chlorid und 0,7 g Harnstoff werden gut verrieben 6 Stunden im Toluolbade erhitzt und der Versuch wie früher aufgearbeitet. Ergebnis: 2,1 g Substanz vom Schmelzpunkt 82—84° und 1,05 g rückgewonnene Säure. Aus 40 ccm Äther Nadeln vom Schmp. 85—86°. Umkrystallisation derselben aus 200 ccm Wasser liefert ein bei 86° schmelzenden Produkt.

0,1839 g Subst.: 24,2 ccm N (22°, 739 mm).

$C_{17}H_{13}O_2N_3$ Ber. N 14,43 Gef. N 14,21

Der Harnstoff löst sich bei Zimmertemperatur leicht in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, in Wasser zu 0,15–0,20%.

Das Chlorhydrat bildet feine, leicht lösliche Nadeln, Sulfat und Nitrat sind sehr leicht löslich. — Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung kleine Prismen, Kaliumchromat an den Enden zugespitzte Krystalle, Kaliumferrocyanid blaue Flocken. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung Abscheidung brauner Krystalle. — Das Pikrat kommt aus Alkohol in prismatischen Krystallen.

N,N'-Bis-(2-phenyl-3-chinoyl)-harnstoff,
$(C_6H_5.C_9H_5N.CO.NH)_2.CO$

3 g Säure-chlorid und 0,35 g Harnstoff werden wie vorstehend erhitzt. Ergebnis: 2,2 g Substanz vom Schmp. 224 bis 228° und 1 g Säuren. Lösen in n/2-Salzsäure und Fällen mit Ammoniak erhöht den Schmelzpunkt auf 234—236°. Umkrystallisation aus 200 ccm eines Gemisches gleicher Teile Benzol und Alkohol ergibt lange, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 236°.

0,2325 g Subst.: 22,9 ccm N (19°, 744 mm).

$C_{33}H_{22}O_2N_4$ Ber. N 10,73 Gef. N 10,78

Dieser Harnstoff löst sich bei Zimmertemperatur leicht in Methylalkohol, Aceton, Chloroform, schwerer in Äthylalkohol, schwer in Äther, Amylalkohol, Benzol, Toluol und Chlorbenzol.

Das Chlorhydrat ist sehr leicht löslich, das Sulfat bildet große, prismatische Krystalle, das Nitrat kleine Nadeln. — Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung feine, lange, leicht lösliche Nadeln, Kaliumchromat kleine, nadelförmige Krystalle, Kaliumferrocyanid schwer lösliche Flocken, Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung eine amorph erscheinende, braune Abscheidung. — Das Pikrat kommt aus Alkohol in feinen, meist in Büscheln angeordneten Nadeln.

N,N'-Bis-(2-phenyl-3-chinoyl)-äthylendiamin, $(C_6H_5.C_9H_5N.CO.NH.CH_2)_2$

5 g Säure-chlorid und 0,36 g Äthylendiamin werden in 30 ccm Benzol 10 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und dann der Kolbeninhalt nach Abdestillieren des Benzols wie früher behandelt. Ergebnis: 3,9 g Substanz vom Schmp. 280 bis 288° und 1,2 g Säure. Lösen in n/2-Salzsäure und Fällen mit Ammoniak erhöht den Schmelzpunkt auf 290—295°. Aus 400 ccm Amylalkohol kommen lange, farblose Nadeln, die scharf bei 300° schmelzen.

0,2078 g Subst.: 19,7 ccm N (18°, 745 mm).

$C_{34}H_{26}O_2N_4$ Ber. N 10,73 Gef. N 10,69

Das Diamin löst sich bei Zimmertemperatur leicht in Chloroform, schwer in allen übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Das Chlorhydrat bildet kleine, farblose Nadeln, das Sulfat lancettförmige Krystalle, das Nitrat leicht lösliche Nadeln. — Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung lange, in der Hitze leicht lösliche Nadeln, Kaliumchromat einen undeutlich krystallisierten Niederschlag, Kaliumferrocyanid fast unlösliche Flocken. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung eine braune, amorph erscheinende Fällung. — Das in Alkohol schwer lösliche Pikrat kommt aus Amylalkohol in feinen, haarförmigen Krystallen.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck

Über eine Diphenylenoxydmonosulfosäure und das ihr entsprechende Sulfon

Von **Josef Zehenter**

(Eingegangen am 24. Juli 1931)

Läßt man Schwefelsäure oder Vitriolöl im Überschusse auf 0,0′-Diphenol (2,2′-Dioxydiphenyl) wirken, so bildet sich je nach der Temperatur entweder 2,2′-Dioxydiphenyldisulfosäure-(5,5′) oder 2,2′-Dioxydiphenyltetrasulfosäure-(3,5-3′,5′).[1])

Es schien von Interesse das Verhalten von geringen Mengen Vitriolöl gegen einen Überschuß von 0,0′-Diphenol kennenzulernen, es war dabei, wie bei den einfachen Phenolen, zu erwarten, daß sich Sulfone in guter Ausbeute neben Phenolsulfosäuren bilden.

0,0′-Diphenol und Vitriolöl wurden entsprechend der Gleichung:

$$2\,(C_6H_4OH—C_6H_4OH) + H_2SO_4 \longrightarrow C_6H_4OH—C_6H_3OH—SO_2—C_6H_3OH—C_6H_4OH + 2H_2O$$

zusammengebracht und auf 180—190° erhitzt. Es zeigte sich jedoch, daß der Vorgang nicht dieser Gleichung folgte; es bildeten sich beträchtliche Mengen von Diphenylenoxyd, ferner eine Monosulfosäure desselben:

$$C_6H_4—O—C_6H_3SO_3H = C_{12}H_8O_4S$$

und ein Bis-Diphenylenoxydsulfon von der Formel:

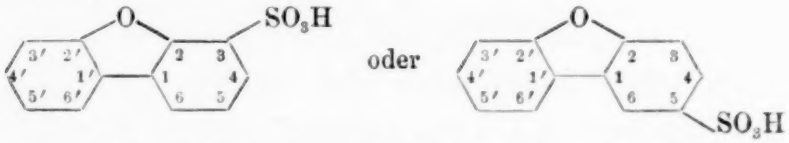
$$C_6H_4—O—C_6H_3—SO_2—C_6H_3—O—C_6H_4 = C_{24}H_{14}O_4S\,,$$

welches entweder aus dem oben angeführten Bis-Dioxydiphenylsulfon oder aus der Diphenylenoxydmonosulfosäure durch Wasseraustritt entstanden sein kann.

[1]) Diels u. Bibergeil, Ber. **35**, 312, 213 (1902).

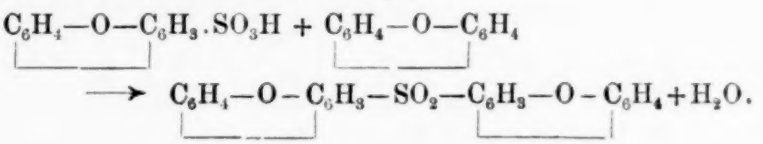
Die Bildung von Diphenylenoxyd ist durch die wasserentziehende Wirkung des Vitriolöls auf das Diphenol zu erklären, in ähnlicher Weise, wie Zinkchlorid einwirkt.[1])

Die Entstehung einer Diphenylenoxydmonosulfosäure ist unter den vorliegenden Bedingungen möglich, abgesehen davon, daß andere Monosubstitutionsprodukte des Diphenylenoxyds, z. B. Mononitroderivate, ebenfalls bekannt sind. Was den Aufbau dieser Säure betrifft, kann sie als eine 2,2′-Diphenylenoxydmonosulfosäure mit der Stellung der Sulfogruppe bei 3 oder 5 aufgefaßt werden.



Dazu führt der Vergleich mit der Stellung der Sulfogruppen in der 2,2′-Dioxydiphenyldisulfosäure-(5,5′) und der Tetrasulfosäure-(3,5-3′,5′); legt man aber die Arbeiten von Borsche und Bothe[2]) zugrunde, nach denen das zum Sauerstoff parastän-dige Wasserstoffatom durch den Substituenten ersetzt wird, so würde der Sulfogruppe eindeutig die Stellung 5 zukommen.

Dem Aufbau der Diphenylenoxydmonosulfosäure entsprechend wird auch bei dem wahrscheinlich aus ihr sich bildenden Bis-Diphenylenoxydsulfon der Eintritt der Sulfongruppe ($SO_2<$) bei 3,3′ oder 5,5′ erfolgen.



Experimenteller Teil

100 g im Vakuum über Schwefelsäure getrocknetes 0,0′-Diphenol (bezogen von der Gesellschaft für Teerverwertung in Duisburg-Meiderich), Schmp. 109°, wurden nach der anfangs gegebenen Gleichung mit 26,4 g Vitriolöl (17—18% SO_3) durch 9 Stunden auf 180—190° erhitzt. Bei 170—180° trat durch kurze Zeit Aufkochen ein, Geruch nach schwefliger Säure

[1]) Krämer u. Weißgerber, Ber. **34**, II, 1662 (1901); Diels u. Bibergeil, Ber. **35**, I, 302 (1902).

[2]) Ber. **41**, II, 1940 (1908); **56**, II, 2498 (1923).

wurde nicht wahrgenommen. Nach dem Erkalten blieb eine rotbraune, harzartige Masse zurück, die auf dem Wasserbade so lange mit Wasser behandelt wurde, als sich dasselbe noch trübte, was längere Zeit beanspruchte.

1. Untersuchung der weiß getrübten wäßrigen Lösung

Diese wurde mit Äther ausgeschüttelt, bis die Trübung verschwand und eine klare, wäßrige Lösung zurückblieb. Der nur geringe Rückstand der ätherischen Lösung war rötlich gefärbt und wurde nach längerem Stehen über Schwefelsäure fest; aus Methyl- oder Äthylalkohol umkrystallisiert, stellte er kleine, kugelförmige Krystallaggregate dar, die bei der Schmelzpunktsbestimmung und Analyse Zahlen gaben, die mit dem später noch genau zu besprechenden Bis-Diphenylenoxydsulfon übereinstimmten.

Die wäßrige Lösung wurde zuerst auf dem Wasserbade, dann im Vakuum eingeengt, bis Abscheidung eines schwach rotbraun gefärbten Krystallbreies stattfand. Mit dem Mikroskop betrachtet, bestand der aus feinen, mehr oder weniger verfilzten Nadeln. Für die weitere Untersuchung wurden sie aus mit einigen Tropfen Salzsäure versetztem Wasser umkrystallisiert; sie entsprachen im vakuumtrockenen Zustand der Formel $C_{12}H_8O_4S + H_2O$, also einer Diphenylenoxydmonosulfosäure mit 1 Mol. Krystallwasser, das bei 115—120° entweicht.

0,1605, 0,1324 g Substanz verlieren beim Trocknen: 0,0106 g, 0,0087 g H_2O.

$C_{12}H_8O_4S + H_2O$ Ber. H_2O 6,77 Gef. 6,61, 6,57

0,1499, 0,1237 g getrocknete Subst.: 0,0451, 0,0377 g H_2O, 0,3159, 0,2628 g CO_2, 0,1393, 0,1200 g $BaSO_4$.[1])

$C_{12}H_8O_4S$	Ber. H 3,25	C 58,03	S 12,93
	Gef. „ 3,37, 3,41	„ 57,47, 57,93	„ 12,76, 13,26

Die Säure war sehr hygroskopisch, ihr Schmelzpunkt lag, je nachdem die wasserhaltige oder wasserfreie Substanz angewendet wurde, im ersten Falle bei 133—135°, im zweiten bei 163—165°, wobei gleichzeitig Zersetzung eintrat. In Wasser

[1]) Sämtliche Elementaranalysen in dieser Arbeit wurden nach der Dennstedtschen Methode ausgeführt.

war sie leicht löslich, ebenso in Methyl- und Äthylalkohol, schwer löslich in verdünnter Salzsäure, fast unlöslich in konzentrierter. Mit Eisenchlorid gab die wäßrige Lösung eine schwach rötliche, bald dunkler werdende Färbung unter gleichzeitiger Abscheidung eines grauen Niederschlages. Gesättigte Lösungen von Kalium-, Natrium- oder Bariumchlorid fällten die betreffenden Salze aus.

Von den Salzen der Diphenylenoxydmonosulfosäure wurden das Kalium-, Natrium-, Calcium- und Kupfersalz durch Neutralisieren mit den entsprechenden Carbonaten in der Siedehitze dargestellt und durch Umkrystallisieren gereinigt.

Kaliumsalz. In kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche, strahlenförmig angeordnete prismatische Krystalle.

0,2975 g lufttrockene Substanz verlieren bei 200° 0,0179 g H_2O und hinterlassen nach Behandlung mit H_2SO_4 0,0845 g K_2SO_4.

$C_{12}H_7O_4SK + H_2O$	Ber. H_2O 5,92	Gef. H_2O 6,02
$C_{12}H_7O_4SK$	Ber. K 13,66	Gef. K 13,56

Natriumsalz. Undeutlich krystallinische Masse, unter dem Mikroskope feine Nadeln, oft zu Kugeln geformt.

0,2510 g vakuumtrocken: 0,0628 g Na_2SO_4.

$C_{12}H_7O_4SNa + H_2O$	Ber. Na 7,98	Gef. Na 8,10

Calciumsalz. Kugelförmige Krystallaggregate, in Wasser schwer löslich.

0,2166 g lufttrocken bei 110°: 0,0393 g H_2O, nach Behandlung mit H_2SO_4: 0,0423 g $CaSO_4$.

$(C_{12}H_7O_4S)_2Ca + 6^1/_2H_2O$	Ber. $6^1/_2H_2O$ 17,98	Gef. $6^1/_2H_2O$ 18,14
$(C_{12}H_7O_4S)_2Ca$	Ber. Ca 7,50	Gef. Ca 7,02

Kupfersalz. Kugelförmige, aus Nadeln zusammengesetzte Gebilde.

0,2389 g lufttrocken bei 210°: 0,0401 g H_2O; Glührückstand: 0,0280 g CuO.

$C_{12}H_7O_4S\frac{Cu}{2} + 3H_2O$	Ber. $3H_2O$ 16,24	Gef. $3H_2O$ 16,79
$C_{12}H_7O_4S\frac{Cu}{2}$	Ber. Cu 11,40	Gef. Cu 11,25

Versuche, durch wäßrige oder alkoholische Kalilauge, oder Ätzkali aus der Säure die Sulfogruppe auszulösen, führten bis jetzt zu keinem positiven Erfolge.

Beim Erhitzen der Diphenylenoxydmonosulfosäure mit der doppelten bis dreifachen Menge Vitriolöl (20% SO_3) auf 110 bis 120° durch 2 Stunden bildete sich eine Diphenylenoxyddisulfosäure, wie aus der Untersuchung des Barytsalzes, erhalten durch Absättigen mit Bariumcarbonat und wiederholtes Umkrystallisieren aus Wasser, hervorging. Es stellte feine, oft gebogene Nadeln dar, die zu Büscheln vereinigt sind.

0,1416 g lufttrocken bei 160°: 0,0166 g H_2O, nach Behandlung mit H_2SO_4: 0,0612 g $BaSO_4$.

$(C_{12}H_6O_7S_2Ba + H_2O) + 3^1/_2 H_2O$	Ber. $3^1/_2 H_2O$ 11,58	Gef. 11,72
$C_{12}H_6O_7S_2Ba + H_2O$	Ber. Ba 28,53	Gef. 28,80

Das Salz stimmte in seinen Eigenschaften und seiner Zusammensetzung mit dem von Hoffmeister[1]) bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Diphenylenoxyd erhaltenen überein, er fand für das bei 150° getrocknete Salz ebenfalls die Formel $C_{12}H_6O_7S_2Ba + H_2O$.

2. Untersuchung des in heißem Wasser unlöslichen Teiles

Der wurde nach dem Trocknen in siedendem Pyridin gelöst, beim Erkalten schieden sich nadelförmige Krystalle ab; die weitere Reinigung bestand in einer Extraktion mit Schwefelkohlenstoff, aus welchem sich schon während dieser Arbeit der größte Teil als weiße, undeutlich krystallinische Masse ausschied und nur geringe Mengen in Lösung blieben. Da die Substanz sich als noch nicht vollkommen rein erwies, folgte Sublimation bei 200° im luftverdünnten Raume, wobei geringe Mengen von Diphenylenoxyd fortgingen. Der Sublimationsrückstand gab jetzt beim Umkrystallisieren aus Schwefelkohlenstoff wohl ausgebildete, nadelförmige Krystalle, die in Wasser fast unlöslich, schwer löslich in Alkohol und Aceton waren. Ihr Schmelzpunkt lag bei 208—209°, ein Zusammensintern trat bereits bei 204—205° ein.

0,1783, 0,2314 g bei 100° getrocknet: 0,0580, 0,0756 g H_2O, 0,4704, 0,6146 g CO_2, 0,1062, 0,1356 g $BaSO_4$.

$C_{24}H_{14}O_4S$	Ber. H 3,55	C 72,33	S 8,06
	Gef. „ 3,65, 3,66	„ 71,96, 72,43	„ 8,19, 8,05

[1]) Ann. Chem. **159**, 213 (1871).

Auf Grund der Bildung und Zusammensetzung ist der Körper als Bis-Diphenylenoxydsulfon aufzufassen, dem die bereits in der Einleitung angedeutete Konstitutionsformel zukommt.

Die von dem aus Pyridin auskrystallisierten Bis-Diphenylenoxydsulfon abgesaugte Mutterlauge wurde zunächst durch Destillation möglichst vom Lösungsmittel befreit und dann mit Wasserdampf behandelt, wobei Diphenylenoxyd, gekennzeichnet durch Aussehen, Schmp. (81—82°) und Pikrat (Schmp. 95—96°), in größeren Mengen überging.

Der mit Wasserdampf nicht flüchtige Anteil löste sich in siedendem Alkohol, beim Erkalten ergaben sich weiße, kugelförmige Gebilde; dieselben lieferten bei der Bestimmung des Schmelzpunktes und bei der Analyse Zahlen, die mit dem oben beschriebenen Bis-Diphenylenoxydsulfon übereinstimmten.